



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

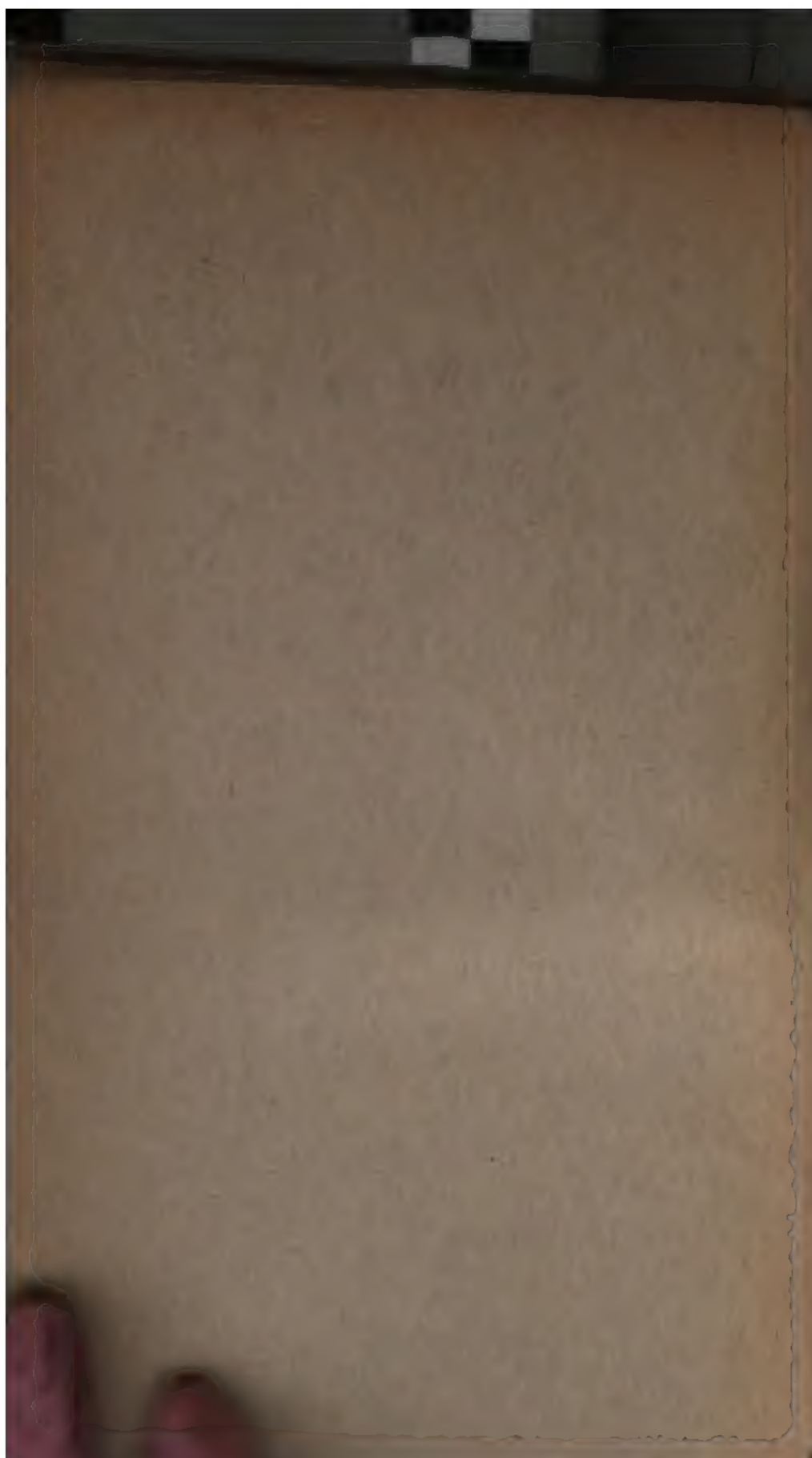
Über Google Buchsuche

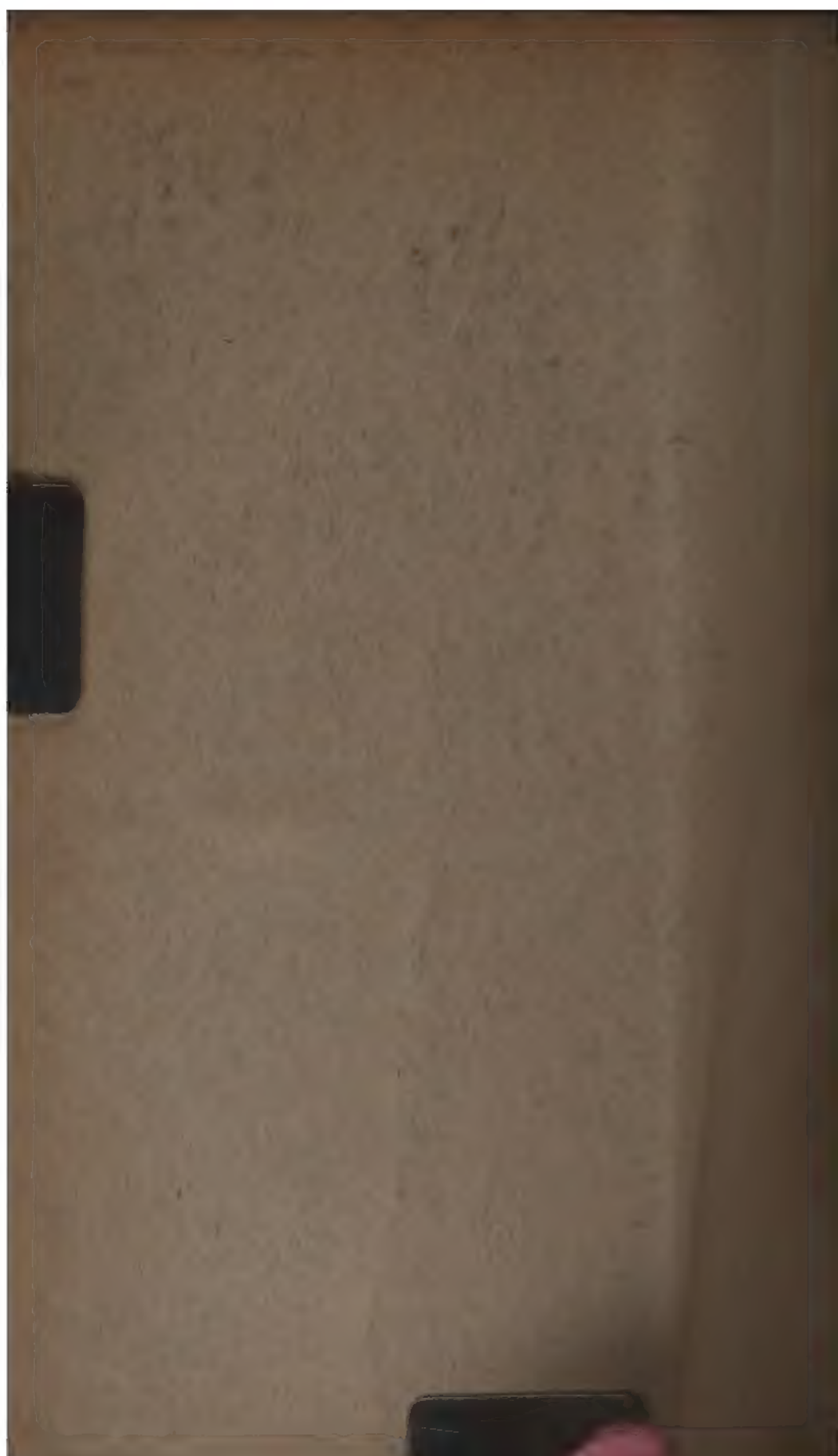
Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

NYPL RESEARCH LIBRARIES

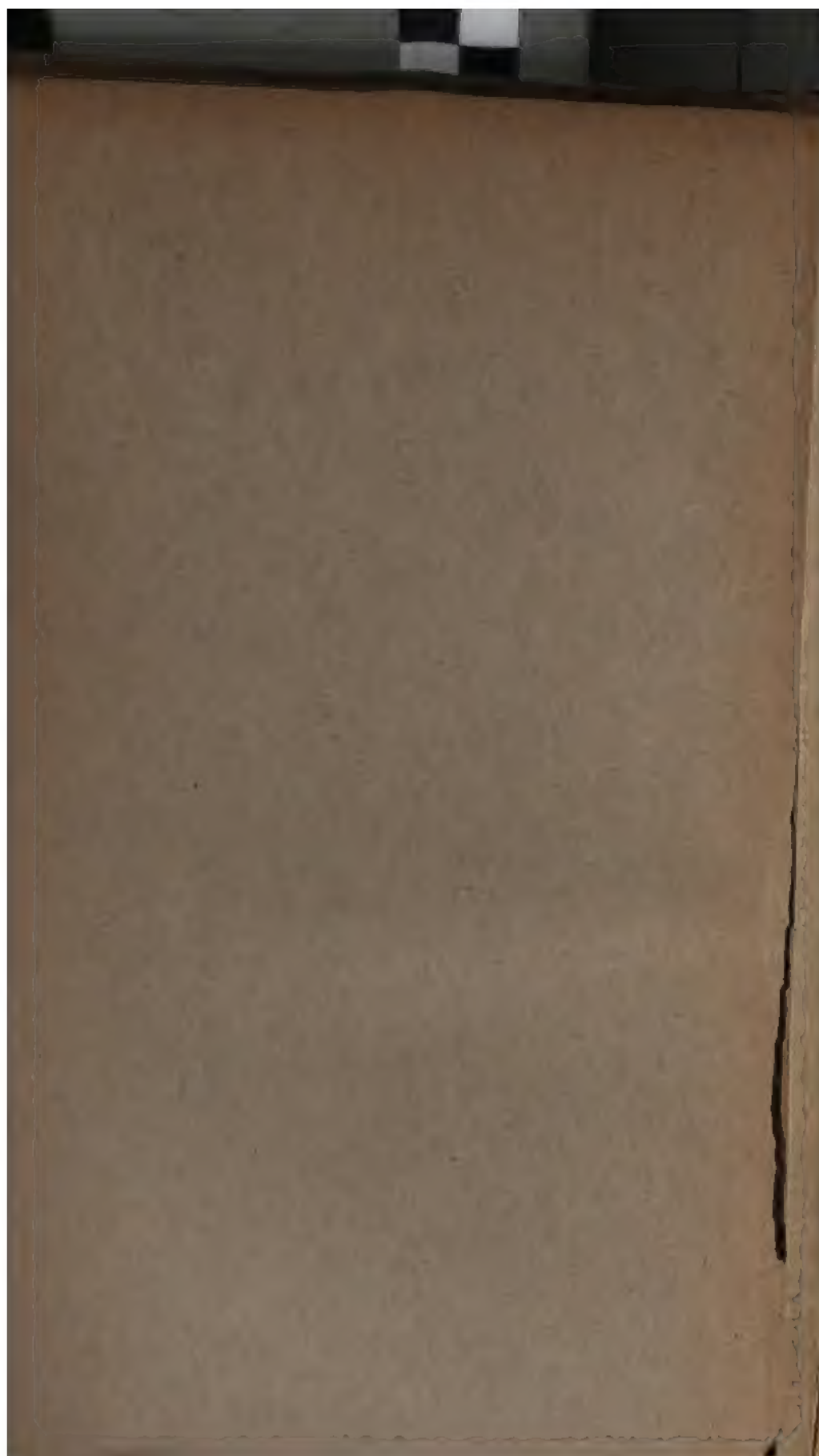


3 3433 06639626 2











HANDDUCH
DER
ANGEWANDTEN PHYSIKALISCHEN CHEMIE
IN EINZELDARSTELLUNGEN

UNTER MITWIRKUNG VON

Prof. Dr. R. ABEGG-BRESLAU, Dr. E. BAUR-BERLIN, Dr. W. BÖTTGER-BOSTON, Dr. H. BRUNN-
WIG-NEU-BABELSBERG, Prof. Dr. E. COHEN-UTRECHT, Prof. Dr. C. DOELTER-GRAZ,
Prof. Dr. E. DOLEZALEK-GÖTTINGEN, Dr. ALEX. FINDLAY-BIRMINGHAM, Prof. Dr. F.
FOERSTER-DRESDEN, Prof. Dr. H. GOLDSCHMIDT-KRISTIANIA, Prof. Dr. F. HABER-
KARLSRUHE, Dr. M. HERSCHKOWITSCH-JENA, Prof. Dr. L. HOLBORN-CHARLOTTENBURG,
Regierungsrat A. von IHERING-BERLIN, Dr. K. KNÜPFER-SCHLÜSSELBURG, Dr. TH. KOER-
NER-FREIBERG, Prof. Dr. J. P. KUENEN-DUNDEE, Dr. W. LENZ-BERLIN, Prof. Dr. C. UND
Dr. Fr. LINDE-MÜNCHEN, Prof. Dr. R. LORENZ-ZÜRICH, Prof. Dr. W. MEYERHOFFER-BERLIN,
PROF. Dr. V. ROTHMUND-PRAG, Prof. Dr. K. SCHAUM-MARBURG

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. GEORG BREDIG,

A. O. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG.

BAND I:

ELEKTROCHEMIE WÄSSERIGER LÖSUNGEN

VON

Prof. Dr. F. FOERSTER



LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH
1905

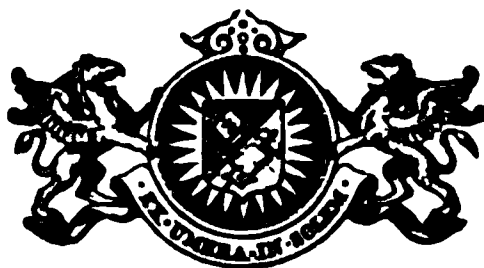
ELEKTROCHEMIE WÄSSERIGER LÖSUNGEN

VON

Dr. FRITZ FOERSTER

O. PROFESSOR AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU DRESDEN

MIT 121 ABBILDUNGEN IM TEXT



LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH
1905

309224

308

309

309224

309224

Spitzschilde Buchdrucker in Leipzig

MEINEM ERSTEN LEHRER IN DER CHEMIE,
HERRN
PROFESSOR PAUL BURMEISTER,
IN GRÜNBERG I. SCHL.

IN DANKBARER VEREHRUNG

GEWIDMET.

DER VERFASSER.

Vorwort.

Die Elektrochemie hat einen eigenartigen Entwicklungsgang genommen. Daß die geheimnisvolle Naturkraft der Elektrizität in das ebenso geheimnisvolle Spiel der chemischen Kräfte eingreifen kann, war für Chemiker und Physiker eine schon bei ihrem ersten Bekanntwerden nur allzu fesselnde Tatsache. Ein sehr umfangreiches, für die theoretische Entwicklung zumal der Chemie zum teil höchst bedeutungsvolles Beobachtungsmaterial wurde schon in den beiden ersten Dritteln des vergangenen Jahrhunderts von zahlreichen Forschern zusammengetragen, unter denen Namen wie DAVY, BERZELIUS, FARADAY, BUNSEN besonders hervorglänzen.

Als dann die von W. SIEMENS angebahnte Entwicklung der Dynamomaschine, als die Elektrotechnik die elektrische Energie verhältnismäßig billig zu erzeugen lehrte, gewannen die in den vorausgehenden Jahrzehnten gesammelten elektrochemischen Erfahrungen der Wissenschaft hohes technisches Interesse. Man zögerte nicht, die praktische Verwertung geeigneter elektrochemischer Prozesse zu versuchen: Ende der siebziger Jahre begannen die ersten Versuche der elektrolytischen Kupferraffination, und die Mitte der achtziger Jahre sah die ersten Bemühungen um die Aluminiumbereitung und die technische Alkalichloridelektrolyse.

Allein die große Einfachheit, welche bei den früher im kleinen Maßstabe ausgeführten Laboratoriumsversuchen in den Beziehungen der elektrischen und der chemischen Erscheinungen zutage getreten war, verschwand in gewissem Grade, als man beim Arbeiten im großen Maßstabe auch alle Einzelheiten und Nebenvorgänge in Betracht ziehen mußte. Kein Wunder, wenn manchem technischen Forscher die genannten Beziehungen jetzt nur noch geheimnisvoller, und darum die Lösung ihrer Rätsel nur noch verlockender erschienen. Es darf als ein schöner Erfolg treuester, systematischer Beobachtung bezeichnet werden, daß es auf mehreren Gebieten der technischen Elektrochemie gelang, die der Durchführung ihrer Probleme sich entgegenstellenden Schwierigkeiten zum guten Teil zu überwinden, ohne daß jenen Forschern eingehende theoretische Vorstellungen über die Natur der Vorgänge zu Gebote standen, deren allseitige Beherrschung sie anstrebten, und ohne daß die elektrische Meßkunst schon die bequemen und zuverlässigen Instrumente zur Verfügung gestellt hätte, deren wir uns heute bedienen.

Inzwischen aber hatte auch die theoretische Forschung nicht geruht: Über den Zustand der gelösten Stoffe brachte VAN'T HOFFS Lösungstheorie (1885) uns eine außerordentlich fruchtbare Vorstellung, und dies erwies sich insbesondere, als ARRHENIUS (1887) sie, auf HITTORFS und F. KOHLRAUSCHS

sowie auch auf OSTWALDS, THOMSENS, RAOULTS und eigenen Experimentalluntersuchungen fußend, durch die Vorstellung vom Vorhandensein freier Ionen in den elektrisch leitenden Lösungen erweiterte und damit die elektrolytische Dissoziationstheorie grundlegend aufstellte. Die in diesen Theorien gebrauchten Vorstellungsweisen gaben auch alsbald NERNST (1888) die Mittel, die durch v. HELMHOLTZ in großen Zügen dargetanen Beziehungen zwischen der elektromotorischen Kraft galvanischer Elemente bzw. der Polarisationsspannung elektrolytischer Zersetzungen und den dort und hier eintretenden chemischen Umwandlungen anschaulich und zugleich quantitativ zum Ausdruck zu bringen. Für die galvanischen Ketten waren es wesentlich NERNSTS, für die elektrolytischen Zersetzungen LE BLANCS Experimentaluntersuchungen, welche diesen theoretischen Erwägungen festeste Stützen lieferten.

Die durch diese Arbeiten in wenigen Jahren vollzogene gewaltige und folgenreiche Ausbildung und Vertiefung nicht nur der elektrochemischen, sondern der gesamten chemischen Vorstellungsweisen, wurde von W. OSTWALD, welcher an der Entwicklung der neuen Denk- und Forschungsmittel den tätigsten, anregendsten Anteil genommen hatte, in der Neuauflage seiner „Allgemeinen Chemie“ auch zur Errichtung eines großen und einheitlichen Lehrgebäudes der Elektrochemie verwertet, welches auch die Errungenschaften der vorangehenden Zeit im Lichte der neu gewonnenen Vorstellungsweisen würdigte.

Dieses Werk ist nicht nur für die Weiterentwicklung der wissenschaftlichen Elektrochemie grundlegend, sondern auch für die gerade zur Zeit seines Erscheinens, Anfang der neunziger Jahre, mit großen Hoffnungen vorwärtstrebende technische Elektrochemie außerordentlich anregungsvoll gewesen. Freilich war für manchen Techniker das Einleben in die neuen Denkmittel nicht leicht genug, um von den von der Wissenschaft zunächst erkannten allgemeinen Gesetzen immer die richtige Brücke zur Anwendung im besonderen Falle zu finden. Es bedurfte einerseits längerer Schulung in der Anwendung der neuen gedanklichen und experimentellen Forschungsmittel, und andererseits auch des Ausbaues der Theorie, zumal derjenigen der Elektrolyse, über ihre allgemeinen Prinzipien hinaus, um den Wert der neuen Ideen auch an den verwickelten Problemen der Technik darzutun. Diese Entwicklung hat sich im vergangenen Jahrzehnt stetig und erfolgreich vollzogen: an der Stelle des anfänglichen Nebeneinandergehens der theoretischen Entwicklung und der praktischen Anwendungen der Elektrochemie ist eine gegenseitige Durchdringung beider im weiten Umfange schon erreicht und schreitet rüstig voran.

Die überschwänglichen Hoffnungen, mit welchen nach den ersten Erfolgen der zukünftigen Gestaltung der elektrochemischen Technik entgegengesehen wurde, haben durch die inzwischen erlangte sichere Beurteilung vieler solchen Prozesse ihre sachgemäße Beschränkung erhalten, und die Weiterentwicklung dieser Technik ist in ein ruhigeres, darum aber erfolgssichereres Stadium getreten. Nicht eine von Grund auf umgestaltende, sondern eine ausgestaltende Rolle ist es und wird es in der nächsten Zukunft

sein, wie man heute klar sieht, welche der Elektrochemie in der chemischen Technik zufällt. Die Kenntnisse ihrer Methoden sich zu eigen zu machen, ist für jeden jungen Chemiker heute unbedingt erforderlich, nicht allein deshalb, weil es kaum ein Gebiet der angewandten Chemie gibt, in welchem der elektrische Strom sich nicht schon jetzt oder in Zukunft an dieser oder jener Stelle als nützlich erweisen dürfte, sondern auch deshalb, weil eine experimentelle Beschäftigung mit der Elektrochemie den jungen Chemiker am einfachsten, über die stöchiometrischen Verhältnisse seiner Verbindungen hinaus, einen Einblick in das Walten der chemischen Kräfte gewährt und ihm die energetische Auffassung chemischer Vorgänge geläufig macht, in deren Weiterbildung ja heute vornehmlich der Fortschritt der reinen wie der angewandten Chemie besteht.

Viel wertvolles Rüstzeug hat auch die wissenschaftliche Elektrochemie erworben, als sie selbst sich in die Einzelheiten ihrer Anwendungen experimentell vertiefte. Mancher geheimnisvolle Nebel, welcher anfangs über dieser oder jener elektrochemischen Erscheinung lag, ist dabei dem Lichte der Wissenschaft gewichen, und damit beginnt auch schon hier und da die oft allzu ängstliche Zurückhaltung zu weichen, mit welcher der Techniker namentlich im Anfange seiner Betätigung in der Elektrochemie seine Erfahrungen vor der Öffentlichkeit zu hüten trachtete.

In dieser Sachlage bin ich gern der auch einem von meinen Schülern mir oft geäußerten Wunsche entsprechenden Aufforderung des Herausgebers des Handbuches der angewandten physikalischen Chemie gefolgt, das Wichtigste, was wir über die Anwendungen der Elektrochemie, insbesondere der Elektrolyse wässriger Lösungen, zurzeit wissen, im Lichte der neueren elektrochemischen Theorie zusammenfassend darzustellen. In erweiterter Form war dazu der Inhalt der bezüglichen Vorlesungen wiederzugeben, welche ich über Elektrochemie an der Dresdener Technischen Hochschule seit Jahren halte.

Schon 1898 hat F. HABER in seinem „Grundriß der Technischen Elektrochemie auf theoretischer Grundlage“ in trefflicher Weise die jetzt von mir verfolgte Aufgabe gelöst. Wenn ich sie aufs neue in Angriff genommen habe, so liegt die Rechtfertigung darin, daß in der Zwischenzeit über mehrere besonders wichtige Gebiete der angewandten Elektrolyse, wie der elektrolytischen Reduktion und Oxydation oder der Chloridelektrolyse, eingehende Aufklärung erfolgt ist.

Die folgenden Darlegungen beschränken sich, dem Plane des Handbuches der angewandten physikalischen Chemie entsprechend, auf die Elektrochemie wässriger Lösungen.

Die Anwendungen, welche diese im Laboratorium und in der Technik gefunden hat, stehen im Vordergrunde der Darstellung. Die heutige Theorie der Elektrochemie brauchte daher nur in ihren Grundzügen erörtert zu werden; die vielen wichtigen und interessanten Ergebnisse, welche lediglich der Vertiefung, der immer sorgfältigeren Begründung und Erweiterung der reinen Theorie dienten, mußten außerhalb des Rahmens dieses Buches bleiben. Das durfte um so eher geschehen, als ja die theoretischen

Grundlagen der Elektrochemie in den weitverbreiteten Lehrbüchern von W. OSTWALD, M. LE BLANC, S. ARRHENIUS, W. NERNST in unübertrefflicher Weise dargelegt sind, und andererseits gerade in ihren Anwendungen die Theorie ihre außerordentliche Fruchtbarkeit erkennen läßt.

Das vorliegende Buch will seinem Charakter nach in erster Linie ein Lehrbuch sein, zum Gebrauch beim Studium wie bei der technischen Anwendung der Elektrochemie. Es umfaßt daher nicht alle Einzelheiten des behandelten Gebietes. Die gegebenen Literaturnachweise aber sollen auch demjenigen, welcher in eines der behandelten Gebiete tiefer einzudringen wünscht, die Wege ebenen. Bei ihnen wurde namentlich auf Vollständigkeit der neueren Literatur und vor allem auf die Angabe solcher Arbeiten Wert gelegt, in welcher auch die ältere Literatur sorgfältige Berücksichtigung erfahren hat. Soweit es möglich war, wurden die Literaturangaben auch während der Korrekturen noch in bezug auf die neuesten Arbeiten in der Elektrochemie ergänzt. Die Patentliteratur hat im wesentlichen nur insofern Berücksichtigung gefunden, als nach Ansicht des Verfassers ihr Inhalt als gesicherter Besitz der Wissenschaft oder der Technik angesehen werden darf.

Mehreren Fachgenossen bin ich für freundliche Unterstützung bei der Abfassung des Buches zu herzlichem Danke verpflichtet. Der Herausgeber des ganzen Werkes, Herr Professor Dr. G. BREDIG in Heidelberg, hat mir bei den Korrekturen zahlreiche, wertvolle Ratschläge gegeben, und den gleichen Dienst haben mir bei den Korrekturen einzelner Kapitel die Herren Professor Dr. ERICH MÜLLER, Braunschweig, und Dr. F. OETTEL, Radebeul, erwiesen und mir in Gesprächen willkommene Gelegenheit geboten, meine Ansichten zu vertiefen oder zu berichtigen.

Ganz besonderen Dank schulde ich Herrn Dr. G. BRION, Adjunkten am elektrotechnischen Institut der Dresdener Technischen Hochschule, welcher in bereitwilligster Weise und mit liebevollem Interesse auf meinen Wunsch einging, die Messung der Größen des elektrischen Gleichstromes und die Erzeugung desselben in der Dynamomaschine in einer dem Umfange dieses Buches entsprechenden knappen Form zu schildern. Die diese Dinge behandelnden Kapitel stammen, wie auch im Text bemerkt ist, aus seiner Feder; auch die dazu gehörigen Zeichnungen hat Herr Dr. BRION angefertigt.

Die übrigen Zeichnungen hat Herr stud. HANS JAKOBY angefertigt; ihm gebührt auch an dieser Stelle bester Dank.

Solchen werde ich auch stets denjenigen Fachgenossen entgegenbringen, welche die Güte haben, auf Mängel oder Fehler dieses Buches, wie sie ja nicht ausbleiben können, mich aufmerksam zu machen.

Dresden, im Juli 1905.

F. Foerster.

Inhaltsverzeichnis.

Kapitel 1.

Die elektrische Energie und der elektrische Gleichstrom im allgemeinen.

	Seite
1. Allgemeines über elektrische Energie	1
2. Die allgemeinen Eigenschaften des elektrischen Gleichstromes	2
3. Die Maße der elektrischen Größen	9
4. Die Beziehungen der elektrischen Energie zu anderen Energieformen	11
5. Das Messen der elektrischen Größen	12
a) Allgemeines	12
b) Die zur Strommessung dienenden Instrumente	13
c) Messung stärkerer Ströme	17
d) Messung von Spannungen	17
e) Eichung der Meßinstrumente	19
f) Messung von Widerständen	21
g) Leistungszeiger und -zähler	23
6. Die Erzeugung des elektrischen Gleichstroms	23
a) Thermosäulen	23
b) Das Grundprinzip der Dynamomaschinen	24
c) Allgemeine Anordnung der Dynamomaschinen	25
d) Erzeugung der EMK im Anker	26
e) Mehrpolige Maschinen	28
f) Spannungsschwankungen	28
g) Entstehung des Magnetfeldes	28
h) Wirkung des Ankerstromes	30
i) Verluste in den Dynamomaschinen	31
k) Schalttafeln	31
l) Verhalten der Dynamomaschine im Betrieb	32
m) Wahl der Dynamomaschine	32
7. Die Kosten der von der Dynamomaschine gelieferten elektrischen Arbeit	33

Kapitel 2.

Das Faradaysche Gesetz und seine praktischen Folgerungen.

1. Das Faradaysche Gesetz	36
2. Leiter zweiter Klasse	37
3. Das elektrochemische Äquivalent und die Stromausbeute	38
4. Messung der Strommenge mittels Coulometer (Voltameter)	40
5. Verteilung der Stromarbeit auf mehrere Bäder	42
6. Kapazität galvanischer Elemente	43

Kapitel 3.

Theoretische Folgerungen aus dem Faradayschen Gesetz. Die elektrische Dissoziationstheorie.

1. Über die Ionen und das Vorhandensein freier Ionen im Elektrolyten	S. 45
2. Grundzüge der Theorie der Lösungen	47
3. Grundzüge der elektrolytischen Dissoziationstheorie	51
4. Anwendungen der Lehre vom chemischen Gleichgewicht auf die elektrolytische Dissoziation	54

Kapitel 4.

Die Wanderung der Ionen.

1. Wanderungsgeschwindigkeit und Überföhrungszahl	59
2. Bestimmung der Überföhrungszahl.	62
3. Praktische Anwendungen	66
4. Theorie der physiologischen Wirkungen des Stromes	67

Kapitel 5.

Die Badspannung.

Kapitel 6.

Der Widerstand von Elektrolyten.

1. Der Einfluß der Dimensionen des Leiters auf den Widerstand	72
2. Der Einfluß der Natur und Beschaffenheit des Elektrolyten auf den Widerstand	74
a) Das spezifische Leitvermögen und seine Bestimmung.	74
b) Das Äquivalent-Leitvermögen und die Kohlrauschschen Gesetze.	77
c) Die Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeiten und von Λ_{∞}	80
d) Der Dissoziationsgrad der Elektrolyte und das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz	82
e) Einfluß der Temperatur auf das Leitvermögen der Elektrolyte	84
f) Dissoziation des Wassers	85

Kapitel 7.

Die Elektroosmose.

1. Die Gesetze der Elektroosmose	87
2. Das Verhalten kolloidaler Lösungen gegen den elektrischen Strom.	91
3. Nutzenwendungen der Elektroosmose.	94

Kapitel 8.

Die Erzeugung elektrischer Energie in galvanischen Elementen.

1. Allgemeines	97
2. Die osmotische Theorie der galvanischen Stromerzeugung nach NERNST.	98
3. Konzentrationsketten und Flüssigkeitsketten	103
4. Daniellsche Ketten	109
5. Normalelektroden und Einzelpotentiale der Metalle; Spannungsreihe	111
6. Die Spannungsreihe und die chemischen Vorgänge zwischen den Metallen	118

	Seite
7. Potentiale der Halogene und des Sauerstoffs, Gasketten	123
8. Potentiale von Oxydations- und Reduktionsmitteln	127
9. Die Geschwindigkeit elektrochemischer Reaktionen	135
10. Galvanische Elemente, Primärelemente mit Sauerstoffelektroden	137
11. Sekundärelemente, Akkumulatoren	140
a. Allgemeines	140
b. Der Kupfer-Zink-Sammler	141
c. Der Bleisammler	141
α) Theorie des Bleisammlers	141
β) Technische Herstellung des Bleisammlers	149
d. Der Eisen-Nickelsuperoxyd-Sammler	153

Kapitel 9.

Allgemeine Theorie der Elektrolyse.

1. Die Polarisationsspannung und Zersetzungsspannung	160
2. Die Elektrodenpotentiale beim Eintritt der Elektrolyse	162
3. Die Beziehungen der Elektrodenpotentiale zu Stromstärke und Stromdichte	166
4. Geschwindigkeit elektrolytischer Vorgänge	170
5. Elektrolyse bei Anwesenheit verschiedener Kationen oder Anionen	172
6. Der Reststrom, Depolarisatoren	174

Kapitel 10.

Die elektrolytische Abscheidung von gasförmigem Wasserstoff und Sauerstoff.

1. Die Zersetzungsspannung des Wassers	177
2. Die Überspannung bei der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung	181
3. Die Überspannung bei der elektrolytischen Sauerstoffentwicklung	184
4. Gründe für die Überspannung von Wasserstoff und Sauerstoff	187
5. Über die Entstehung von Ozon und von Wasserstoffsuperoxyd bei der Elektrolyse des Wassers	190
6. Technische Darstellung von Wasserstoff und Sauerstoff durch Elektrolyse wässriger Lösungen	191

Kapitel 11.

Spezielle Elektrochemie der Metalle.

1. Die elektrolytische Abscheidung der Metalle an der Kathode	194
a) Einwirkung der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung auf Umfang und Möglichkeit der kathodischen Metallabscheidung	194
b) Entstehung von Legierungen an der Kathode	196
c) Die Form der elektrolytisch abgeschiedenen Metalle	200
d) Das Verhalten von Anionen bildenden Elementen an der Kathode	204
2. Das Verhalten der Metalle an der Anode	205
a) Allgemeines	205
b) Das Verhalten löslicher Anoden	205
I. Das Potential sich lösender Anoden	205
II. Das Verhalten einer chemisch einheitlichen, löslichen Anode	206
III. Das anodische Verhalten von Legierungen	207
IV. Wie verhält sich eine Metallanode, welche mehrere Arten von Ionen liefern kann?	212

- c) Das Verhalten teilweise löslicher und unlöslicher Anoden. Der passive Zustand
- d) Auftreten nicht leitender Überzüge auf der Anode
- e) Anhang. Technische Herstellung unlöslicher Anoden, insbesondere der Kohlenanoden

Kapitel 12.

Anwendungen der Elektrochemie der Metalle.

1. Quantitative Bestimmung und Trennung von Metallen durch Elektrolyse . .	
a) Theorie der quantitativen Abscheidung und Trennung der Metalle . . .	
b) Ausführung quantitativer Metallbestimmungen	
c) Bestimmung und Trennung einzelner Metalle	
I. Silber	
II. Kupfer	
III. Quecksilber	
IV. Nickel und Kobalt	
V. Kadmium	
VI. Zink	
VII. Antimon und Zinn	
VIII. Blei	
2. Galvanostegie und Galvanoplastik	
a) Allgemeines	
b) Galvanostegie	
I. Vernickelung	
II. Verkupferung und Vermessingung	
III. Versilberung	
IV. Vergoldung	
V. Verzinkung	
c) Galvanoplastik	
3. Die Elektrolyse wässriger Lösungen in der Metallurgie	
a) Allgemeines	
b) Kupfer	
α) Raffination	
β) Arbeit mit unlöslichen Anoden	
c) Silber	
d) Gold	
α) Raffination	
β) Cyanidprozeß	
e) Zinn	
f) Blei	
g) Nickel	
h) Zink	
i) Andere Metalle (Eisen, Kobalt, Kadmium, Thallium, Indium)	
4. Gewinnung von Metallverbindungen aus löslichen Anoden (Hydroxyde, Bleiweiß, Chromgelb, Plumbisalze, Eisensäure)	

Kapitel 13.

Elektrolytische Reduktion.

1. Theorie der elektrolytischen Reduktion	
a) Allgemeines	
b) Die elektrolytische Reduktion durch Ladungsänderung	

c) Elektrolytische Reduktion unter Verminderung des Sauerstoffgehalts der Molekel des reduzierbaren Körpers	302
I. Die Bedeutung der Reaktionsgeschwindigkeit für diese elektrochemischen Vorgänge	302
II. Über die Beziehung des Kathodenpotentials zur Stromstärke und zur Konzentration des Depolarisators bei elektrolytischen Reduktionen im engeren Sinne	304
III. Katalytische Einflüsse des Kathodenmaterials	307
IV. Einfluß der Temperatur auf elektrolytische Reduktionen	310
V. Stufenweise Reduktion	311
d) Elektrolytische Reduktion unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung; Einfluß der Stromdichte auf die Stromausbeute bei der elektrolytischen Reduktion	313
e) Wirkung der Überspannung des Wasserstoffs auf die elektrolytische Reduktion schwer reduzierbarer Körper	314
f) Verhinderung der elektrolytischen Reduktion	315
g) Einfluß sekundärer Vorgänge auf den Verlauf elektrolytischer Reduktionen	317
2. Anwendungen der elektrolytischen Reduktion	318
a) Allgemeines	318
b) Reduktion hochwertiger zu niederwertigen Kationen	319
c) Reduktion sauerstoffhaltiger Anionen, insbesondere der Salpetersäure und ihrer Salze	321
d) Elektrolytische Reduktion aromatischer Nitroverbindungen	326
e) Elektrolytische Reduktion schwer reduzierbarer Körper	335
I. Allgemeines	335
II. Reduktion von Ketonen	336
III. Reduktion von Harnsäureabkömmlingen, Säureamiden und -imiden	337
f) Hydrierung ungesättigter Verbindungen	339

Kapitel 14.

Spezielle Elektrochemie der Halogene.

A) Theorie der anodischen Vorgänge bei der Elektrolyse der Halogenverbindungen	341
1. Das Anodenpotential bei der Elektrolyse von Halogenverbindungen	341
2. Die chemische Wechselwirkung der Halogene mit Alkalien	347
a) Die Entstehung der Hypohalogenite	348
b) Die Entstehung der Halogenate	351
3. Allgemeine Theorie der Elektrolyse von Halogenidlösungen	354
a) Mitwirkung der Hydroxylionen	354
b) Allgemeiner Verlauf der Entstehung von Hypohalogenit und Halogenat bei der Elektrolyse von Halogeniden	355
c) Elektrolyse der Hypobromite und Hypochlorite sowie der unterchlorigen Säuren	356
d) Allgemeine Bemerkungen	357
e) Elektrolytische Reduktion der Halogensauerstoffverbindungen	358
B) Anwendungen der Elektrolyse der Halogenverbindungen	359
1. Darstellung von Fluor	359
2. Elektrolyse von Alkalichloriden; Darstellung von Hypochloriten u. Chloraten	360
a) Spezielle Theorie der elektrolytischen Darstellung von Hypochlorit und Chlorat	360
α) in neutraler Lösung	360
β) in angesäuerter Lösung	364
γ) in alkalischer Lösung	365
δ) an Kohlenanoden	369

b)	Elektrolytische Herstellung von Bleichlaugen (Hypochloriten)	373
c)	Elektrolytische Herstellung chlorsaurer Salze	382
3.	Elektrolyse von Alkalichloridlösungen; Darstellung von Alkalihydrat u. Chlor	385
a)	Nebenvorgänge bei der elektrolytischen Entwicklung von Chlor (Elektrolyse der Salzsäure)	385
b)	Allgemeine Gesichtspunkte für die elektrolytische Darstellung von Alkalihydrat und Chlor	390
c)	Das Diaphragmenverfahren	394
α)	Allgemeines	394
β)	Theoretische Grundzüge des Diaphragmenverfahrens	395
γ)	Die Stromausbeute an Alkali	395
δ)	Die Stromausbeute an Chlor	401
ε)	Die Art der Ausführung des Diaphragmenverfahrens	404
d)	Das Glockenverfahren	409
α)	Allgemeines	409
β)	Theorie der Entstehung der Grenzschicht und der Stromausbeute beim Glockenverfahren	410
γ)	Beziehungen zwischen der Geschwindigkeit des Laugenzuflusses, der Stromstärke und der erreichten Alkalikonzentration	414
δ)	Die Art der Ausführung des Glockenverfahrens	416
e)	Das Quecksilberverfahren	418
α)	Spezielle Theorie der Alkalichloridelektrolyse mit Quecksilberkathode	418
β)	Arbeit mit Erzeugung und Zersetzung des Amalgams in getrennten Apparaten	421
γ)	Arbeit mit Erzeugung u. Zersetzung des Amalgams im gleichen Apparat	422
δ)	Versuche, den Quecksilberbedarf zu beschränken	426
f)	Das Verfahren der Brüder ACKER	427
4.	Elektrolyse wässriger Bromidlösungen	428
a)	Theorie der Elektrolyse der Alkalibromide	428
b)	Technische Anwendungen der Elektrolyse von Bromidlösungen	432
α)	Darstellung von Bromaten	432
β)	Gewinnung von Brom	432
5.	Elektrolyse wässriger Lösungen der Alkalijodide	434
6.	Quantitative Trennung und Bestimmung der Halogene durch Elektrolyse	436
7.	Sekundäre Vorgänge bei der Elektrolyse von Halogenverbindungen; Darstellung von Jodoform, Bromoform usf.	439

Kapitel 15.

Elektrolytische Oxydation.

1.	Theorie der elektrolytischen Oxydation	444
a)	Allgemeines	444
b)	Elektrolytische Oxydation unter Änderung von Ionenladungen	444
c)	Elektrolytische Oxydation unter Vermehrung des Sauerstoff- bzw. Verminderung des Wasserstoffgehalts von Verbindungen	446
α)	Die Geschwindigkeit solcher Vorgänge ist eine beschränkte	446
β)	Der Einfluß der OH' -Konzentration an der Anode	448
γ)	Der Einfluß des Anodenmaterials auf elektrolytische Oxydationen	448
δ)	Der Einfluß der Temperatur auf elektrolytische Oxydationen	453
ε)	Der Einfluß der Stromdichte auf elektrolytische Oxydationen	454
ζ)	Der Einfluß im Elektrolyten vorhandener Katalysatoren auf den Verlauf elektrolytischer Oxydationen	455
η)	Die Frage der Entladung der Anionen von Sauerstoffsäuren	458

	Seite
Anwendungen der elektrolytischen Oxydation	460
a) Isomere Umwandlungen von Ionen an der Anode	460
a) Oxydation von Kationen	460
b) Oxydation von Anionen	465
c) Oxydation von Kationen zu Anionen	466
b) Polymerisation von Anionen	468
c) Das Verhalten der Alkalisalze aliphatischer Säuren an der Anode	477
a) Die Elektrolyse des Kaliumacetats	477
b) Die Elektrolyse der Alkalisalze der Homologen der Essigsäure	481
c) Die Elektrolyse der Salze von Dikarbonsäuren	482
d) Die Elektrolyse der Alkalisalze von Oxy- und von Ketosäuren	484
e) Die Elektrolyse von Gemischen der Alkalisalze verschiedener Säuren	485
f) Die Elektrolyse der Natriumverbindungen von Körpern der Art des Malonsäureesters	487
d) Elektrolytische Oxydation von Anionen zu sauerstoffreicheren Anionen	487
e) Unmittelbare elektrolytische Oxydation nicht ionisierter Molekeln	491

Kapitel 1.

elektrische Energie und der elektrische Gleichstrom im allgemeinen.

1. Allgemeines über elektrische Energie.

Die Elektrochemie ist die Lehre von den gegenseitigen Umwandlungen physischer und chemischer Energie ineinander.

Eine jede Energieform stellt sich dar als das Produkt zweier Faktoren, eines Intensitäts- und eines Kapazitätsfaktors. Sei der erstere mit i , der zweite mit c bezeichnet, so gilt für eine Energiegröße A ganz allgemein $A = i^m \cdot c^n$.

Um diese Beziehung zu erläutern, sei daran erinnert, daß die Energie einer mechanisch bewegten Masse gegeben ist durch den Ausdruck $\frac{m}{2} \cdot v^2$, wo m die

Masse, v deren Geschwindigkeit bedeutet. Hier ist es die stoffliche Masse, welche die Bewegungsenergie gewissermaßen aufnimmt; sie stellt den Kapazitätsfaktor für diese Energie vor. Die Geschwindigkeit dagegen bedeutet die Intensität, mit welcher die Bewegungsenergie sich betätigt, den Intensitätsfaktor; seiner zweiten Potenz ist, wie die Mechanik lehrt, die Bewegungsenergie proportional.

Ganz analog verhält sich auch die elektrische Energie. Bei ihr heißt der Intensitätsfaktor E die Spannung oder das Potential der Elektrizität, der Kapazitätsfaktor B die Elektrizitätsmenge. Da stets eine Energieform als solche verschwindet, d. h. in eine oder mehrere andere Energieformen von äquivalentem Betrage übergeht, wenn sie sich betätigt, so wird elektrische Arbeit verrichtet dadurch, daß eine gewisse Elektrizitätsmenge (B) mit bestimmter Intensität oder Spannung (E) verschwindet. Die einfachste, aber später noch als zutreffend zu beweisende Annahme ist es, daß die elektrische Energie A gleich dem Produkt der ersten Potenzen dieser Faktoren, also $A = E \cdot B$, ist.

Der menschliche Organismus hat keinen Sinn zur unmittelbaren Wahrnehmung elektrischer Vorgänge, deren Vorhandensein sich dem menschlichen Geiste stets nur dadurch verrät, daß sie unmittelbar sinnfällige Erscheinungen hervorrufen. Zur Erleichterung des Verständnisses elektrischer Vorgänge tut man daher oft gut, sie mit analogen Erscheinungen zu vergleichen, welche für uns ohne weiteres anschaulich sind.

Sehr zweckmäßig ist z. B. der Vergleich der Elektrizitätsbetätigung mit der Wirksamkeit einer gehobenen Wassermasse. Diese wird um so kräftiger sein, je größer die Wassermenge ist, und je größere Geschwindigkeit sie beim Fall auf die Erdoberfläche erlangen kann, je höher sie also über diese gehoben wurde. Der Wassermasse entspricht die Elektrizitätsmenge, ihrer Hubhöhe die elektrische Spannung.

Eine gehobene Wassermasse kann sich nun, wenn sie zur Erdoberfläche zurückkehrt, auf zwei Arten betätigen: entweder so, wie wir es z. B. an einem

gestauten Wasserfall kennen, welchem von Zeit zu Zeit durch Öffnen einer Schleuse freie Bahn gegeben wird, und der sich nach jedem Geöffnetsein aufstauen muß, oder in ununterbrochenem Strome, indem z. B. in einem Fluß das Wasser von der Quelle, zu welcher es gehoben war, nach der Mündung fließt. Der ersteren Art der Wasserbewegung entspricht die Art der Elektrizitätsbewegung, welche man beobachtet, wenn die elektrischen Ladungen von den Kondensatoren einer Elektrisiermaschine von Zeit zu Zeit in Gestalt von Funken die trennenden Luftschichten durchbrechen; wir sprechen dann von der Betätigung der sogenannten Reibungselektrizität oder statischen Elektrizität. Der Bewegung eines ununterbrochen talab fließenden Wasserstromes entspricht es, wenn aus einer ununterbrochen aus andersartiger Energie Elektrizität liefernden Quelle diese ebenso ununterbrochen abfließt. Derartig wirkende Quellen für elektrische Energie sind einerseits Apparate, die man galvanische Elemente nennt, anderseits solche, welche als Dynamomaschinen bezeichnet werden. Ebenso wie für technische Nutzbarkeit fast nur der regelmäßig fließende Wasserstrom in Frage kommt, so ist wesentlich fast nur der elektrische Strom diejenige Betätigungsart elektrischer Energie, welche für deren Umwandlung in andere Energieformen praktisch benutzt wird.

2. Die allgemeinen Eigenschaften des elektrischen Gleichstromes.

Nehmen wir eine Elektrizitätsquelle der eben geschilderten Art, etwa ein galvanisches Element, als vorhanden an, ohne zunächst der Frage nach dem Zustandekommen der elektrischen Energie in ihm näher zu treten. Ein solches galvanisches Element ist z. B. das Daniellsche Element, bei welchem ein Kupferblech in Kupfersulfatlösung sich in einer porösen Tonzelle befindet, und diese in einem mit Zinksulfatlösung beschickten Glasbecher steht, während in diesen ein Zinkblech eingetaucht ist. Verbindet man das Kupferblech, den Kupferpol, mit dem Zinkpol durch einen Metalldraht, so fließt alsbald durch diesen ein elektrischer Strom.

Unmittelbar können wir ihn, wie schon gesagt, nicht wahrnehmen; dagegen läßt sich feststellen, daß der Schließungsdraht z. B. seine Temperatur erhöht, oder daß er, an einer Magnetnadel vorübergeführt, diese aus ihrer natürlichen Lage ablenkt. Hierbei zeigt sich nun aber alsbald, daß es nicht gleichgültig ist, an welches Ende der in bestimmter Weise zum Magneten angeordneten Strombahn der Zinkpol oder der Kupferpol des Elementes angeschlossen wird. Je nachdem an das eine Ende des Leiters der eine oder der andere Pol angelegt wird, erfolgt die Ablenkung der Magnetnadel im einen oder im entgegengesetzten Sinne. Bei einem elektrischen Strome muß man also von einer bestimmten Richtung sprechen.

Diese prägt sich ebenfalls aus, wenn man in den Weg des Stromes eine Flüssigkeit, eine Lösung, einschaltet, welche dem Strom den Durchtritt gestattet, ihn zu leiten vermag. Dann treten an den beiden Metallteilen, welche den Strom von den Polen des Elementes in die Lösung führen, bestimmte chemische Vorgänge ein, deren Erzeugnisse im chemischen Gegensatz zueinander stehen. Enthält die Lösung z. B. Kupfersulfat, so wird ein Kupferblech, welches den Strom vom Kupferpol des Elementes zuführt, zu Kupfersulfat gelöst, während am entgegengesetzten Pol Kupfer aus der Lösung niedergeschlagen wird.

Kräftigere Wirkungen als mit Hilfe eines Daniellschen Elementes vollzieht man mittels eines Bleisammlers, d. h. eines galvanischen Elementes, in welchem eine mit Bleischwamm und eine mit Bleisuperoxyd überzogene Bleiplatte einander gegenüber, aber ohne sich zu berühren, in verdünnte Schwefelsäure eingestellt sind. Hier zeigt, wenn man von ihm Strom in Kupfersulfat leitet, der Superoxydpol dieselbe Eigenart wie der Kupferpol im Daniellschen Element. Schaltet man mehrere solcher Sammler so, daß immer die Bleiplatte des einen mit der Superoxydplatte des folgenden verbunden ist, zu einer Batterie und leitet den Strom mittels zweier Platinbleche in Schwefelsäure, so scheidet sich am Super-

an Sauerstoff, am Bleipol Wasserstoff ab, und nimmt man Natriumsulfatlösung, so beobachtet man, daß gleichzeitig mit dem Auftreten jener Gase am Wasserstoffpol die Lösung sauer, am Wasserstoffpol alkalisch wird.

Die gleichen magnetischen und chemischen Wirkungen kann man auch erzielen, wenn man Reibungselektrizität sich vorüber an einer Magnethadel oder auch die genannten Flüssigkeiten ausgleichen läßt.

Wenn durch Aneinanderreiben zweier verschiedenen Körper diese sich elektrisch laden, so stellt man sich gewöhnlich vor, daß auf den beiden Körpern zwei Arten der Elektrizität entstehen von entgegengesetzten Eigenschaften, positive und negative Elektrizität; und zwar nennt man positiv diejenige Elektrizitätsart, welche beim Reiben von Glas mit Metall auf dem Glase entsteht, während das Metall negativ elektrisch wird. Die Elektrizität unterliegt nun dem Gesetz, daß stets gleiche Mengen positiver und negativer Elektrizität, niemals die eine ohne den andern genau gleichen Betrag der anderen, entstehen. Diese können Arbeit leisten, indem sie sich miteinander wieder vereinigen und dabei sich zur Elektrizitätsmenge Null addieren, als Elektrizität verschwinden.

Hiernach haben wir uns vorzustellen, daß eine elektrische Stromquelle dauernd gleiche Mengen positiver und negativer Elektrizität erzeugt, welche von zwei Stellen von ihr aus sich einander entgegen durch einen diese beiden Stellen verbindenden Leiter, einen Stromkreis, bewegen und dadurch fortdauernd als Elektrizität wieder verschwinden. Da die positive Reibungselektrizität dieselben Wirkungen vollzieht wie die vom Kupferpol oder Bleisuperoxydpol der vorerwähnten Elemente abströmende Elektrizität, so bezeichnet man den von diesen Polen ausgehenden Strom als den positiven, den entgegengesetzten als den negativen Strom. Die chemischen Wirkungen des ersteren bestehen nach dem Gesagten im Auflösen von Metallen, Erzeugen von Sauerstoff und freier Säure, die des letzteren im Abscheiden von Metallen oder Wasserstoff oder in der Erzeugung freier Basis; es sind also die chemischen Wirkungen einer Elektrizitätsart ineinander verwandt und denen der anderen entgegengesetzt.

Man benutzt diese Wirkungen oft, um die Richtung eines Stromes festzustellen. Sehr bequem hierzu ist sogenanntes Polreagenzpapier, ein mit etwas Phenolphthalein enthaltenden Natriumsulfatlösung getränktes Papier, welches man feucht auf ein Glasplättchen legt und mit den beiden von der Stromquelle kommenden Zweigen der Stromleitung berührt; an der Eintrittsstelle des negativen Stromes färbt sich dann das Papier infolge von Bildung freien Alkalis rot.

Die Gegeneinanderbewegung beider Elektrizitätsarten in einem metallischen Leiter kann man sich nun etwa so denken, daß die beiden Elektrizitätsarten von der Stromquelle aus in äußerst schneller Aufeinanderfolge abwechselnd jede für sich die Strombahn durchlaufen und jedesmal erst dann verschwinden, wenn sie an die Austrittsstelle der ihnen entgegengesetzten Elektrizitätsart gelangt sind. Das Resultat hiervon ist, daß durch jeden Querschnitt eines metallischen Leiters jedem immerhin eine sehr große Anzahl solcher Wechsel umfassenden Augenblicke gleich viel positive und negative Elektrizität hindurchgeht. Strömt also die Elektrizitätsmenge M durch einen Leiter, so geschieht dies so, daß die Menge $\frac{M}{2}$ als positive und gleichzeitig $\frac{M}{2}$ als negative Elektrizität jeden Querschnitt passiert. Bezeichnet man die Elektrizitätsart mit $+$ oder $-$, und nennt auch die Richtung der ersteren $+$, die der letzteren $-$, so ergibt sich als die Summe dieser Gegeneinanderbewegungen:

$$\left(+ \cdot + \frac{M}{2} \right) + \left(- \cdot - \frac{M}{2} \right) = + M,$$

d. h. man kann, wenn man die Elektrizitätsbewegung nur in ihrer Gesamtheit und Gesamtwirkung betrachten will, die Vorstellung dahin vereinfachen, daß man

die gesamte Elektrizitätsmenge als positive, oder natürlich auch als negative, ausschließlich in der Richtung des positiven oder des negativen Stromes fließend annimmt. Spricht man in diesem Sinne vom Strome schlechthin, so meint man stets den positiven Strom.

Damit können wir wieder zu unserem Gleichnis zwischen strömender Elektrizität und strömendem Wasser zurückkehren. Letzteres bewegt sich nur dann, wenn zwischen Ausgangs- und Endpunkt des Stromes ein Druckunterschied besteht. Je größer dieser ist, um so mehr Wasser fließt, die sich seiner Fortbewegung entgegensetzenden Reibungswiderstände überwindend, in der Zeiteinheit durch einen Querschnitt etwa einer Wasserleitung, um so größer ist die Stärke des Stromes.

Ganz entsprechend entsteht der elektrische Strom nur dadurch, daß zwischen den beiden Stellen, an welchen Elektrizität entsteht, und zwischen denen sie strömen soll, ein verschiedener Elektrizitätsdruck, eine elektrische „Potentialdifferenz“ oder „Spannungsdifferenz“ E besteht. Je größer diese ist, um so größere Elektrizitätsmengen oder Strommengen kann sie auch in gegebener Zeit durch einen Querschnitt eines gegebenen Leiters hindurchtreiben, um so größere Stärke schreibt man dem elektrischen Strom zu, indem man mit Stromstärke die auf die Zeiteinheit bezogene Strommenge bezeichnet.

Die unter einem gegebenen Spannungsabfall einen Leiter durchfließende Stromstärke ist nun stets eine mehr oder weniger beschränkte. Diese Tatsache führt zu der Vorstellung, daß der Elektrizitätsbewegung in einem Leiter stets Widerstände sich entgegensetzen, die man als elektrische Widerstände bezeichnet, und welche überwunden werden müssen, wenn der Strom fließen soll. Je größer diese sind, um so weniger Strom kann unter einer gegebenen Druckdifferenz einen Querschnitt durchfließen, um so geringer ist die Stromstärke. Bezeichnet man diese mit J , die Spannungsdifferenz mit E und den Widerstand des Stromkreises mit W , so gilt das Gesetz:

$$J = c \frac{E}{W},$$

wobei c einen Proportionalitätsfaktor bedeutet. Richtet man die Einheiten, in denen J , E und W gemessen werden, so ein, daß $c = 1$ wird, so wird

$$J = \frac{E}{W}, \quad \text{oder} \quad E = J \cdot W.$$

Dieses von OHM aufgestellte Gesetz ist das Grundgesetz für die Bewegung elektrischer Gleichströme in metallischen und elektrolytischen Leitern.

Bezüglich des elektrischen Widerstandes eines Stromkreises ist stets zu beachten, daß der Strom den ganzen Stromkreis, also nicht nur den äußeren Schließungskreis, sondern auch die Stromquelle durchfließt, deren Pole räumlich voneinander getrennt sind. Der Widerstand W setzt sich daher zusammen aus der Summe des äußeren (W_a) und des inneren Widerstandes (W_i).

Für den Widerstand eines Drahtleiters gilt das Gesetz, daß er proportional der Länge (l) und umgekehrt proportional dem Querschnitt (f) des metallischen Leiters ist:

$$W = r \frac{l}{f}.$$

Hierin bedeutet r eine Konstante, welche von der Natur des Materials des Leiters, seiner chemischen und mechanischen Beschaffenheit sowie von seiner Temperatur abhängt. Geben wir l und f jedesmal dieselben Werte, so erhalten wir, wenn r für irgend ein Metall $= 1$ gesetzt wird, auch für andere Stoffe auf diese Einheit bezogene Werte von r , welche uns sagen, um den wievielfachen Betrag der Widerstand eines Leiters sich ändert, wenn man das für die Einheit gewählte Material durch ein anderes von den gleichen Abmessungen ersetzt. Diese Werte für r nennt man den relativen Widerstand der betreffenden Stoffe.

Als Einheitsstoff nimmt man, wie es zuerst WERNER VON SIEMENS vorschlug, Quecksilber, und zwar bei 0°. Dann haben sich für andere, zur Stromleitung nutzte Stoffe folgende Werte des relativen Widerstandes bei 0° ergeben:

Quecksilber	1	Graphit	12
Blei	0,20	Lichtkohle	39—55
Platin	0,137	Bleisuperoxydpulver gepreßt ¹⁾	2,3.
Eisen	0,09—0,15		
Zink	0,060		
Kupfer	0,0167		
Silber	0,015		
Messing	0,07—0,09		
Neusilber	0,15—0,40		

Man sieht, daß der elektrische Widerstand der reinen Metalle sehr verschieden ist, aber meist erheblich kleiner als der der legierten Metalle. Auch die Art der mechanischen Bearbeitung nicht ohne Einfluß auf den Widerstand. Neben den Metallen finden sich in obiger Übersicht auch Kohle, Graphit und Bleisuperoxyd im Hinblick auf ihre praktische Bedeutung als Stromleiter angeführt.

Von großer Wichtigkeit für den Leitungswiderstand ist die Temperatur ϑ , deren Erhöhung fast stets eine Vergrößerung des Widerstandes der metallischen Leiter herbeiführt, und zwar in erster Annäherung entsprechend der Formel

$$W_{\vartheta} = W_{\vartheta_0} [1 + \alpha (\vartheta - \vartheta_0)].$$

Die Größe α heißt der Temperaturkoeffizient; er ist für Metalle also allgemein positiv und beträgt für Quecksilber 0,00088, für die anderen oben angeführten Metalle 0,004: für Legierungen ist er stets kleiner, für Graphit und Kohle negativ.

Da der Strom einen Leiter beim Durchfließen stets erwärmt, muß er, wenn positiv ist, auch seinen Widerstand vergrößern. Es ist daher für Herstellung und praktische Benutzung von Widerständen von genau bekanntem Betrage sehr wichtig, daß es nach FEUSSNER und LINDECK²⁾ gewisse Kupfer-Mangan-, bzw. Kupfer-Nickellegierungen gibt, welche einen außerordentlich kleinen Temperaturkoeffizienten besitzen. Als solche Legierungen kommen das Manganin (83,4% Cu, 23% Mn, 4,0% Ni) und das Konstantan (60% Cu, 40% Ni) in den Handel, deren spezifischer Widerstand 0,43 bzw. 0,50 mal so groß wie der des Quecksilbers von 0° ist.

Der Widerstand kann an einzelnen Stellen der Strombahn, die sich vielleicht weitem und verengern kann, ein verschiedener sein; nach dem OHMSchen Gesetz aber kommt für die Stromstärke nur der Gesamtwiderstand in Frage; es ist also die Stromstärke im gesamten Stromkreise dieselbe, durch jeden Querschnitt des Stromkreises fließt also in der gleichen Zeit die gleiche Strommenge. Sind nun aber an verschiedenen Stellen die Querschnitte verschieden, so durchströmt die gleiche Stromstärke hier sehr verschieden große Flächen; bezeichnet man die auf die Flächeneinheit bezogene Stromstärke als die Stromdichte, so folgt, daß in einem Stromkreise der Strom bei gleicher Stromstärke mit sehr verschiedener Stromdichte fließen kann.

Das Fließen eines elektrischen Stromes durch einen Leiter kommt, wie wir sahen, dadurch zustande, daß in der Strombahn ein elektrisches Spannungsfälle von den stromliefernden Kräften aufrecht erhalten wird, und daß dauernd die unter diesem Druck fließenden Elektrizitätsmengen im Leiter als solche verschwinden, also auch mit ihnen stets das sie treibende Spannungsfälle, falls dieses durch die Stromquelle nicht immer wieder neu ergänzt wird.

¹⁾ F. STREINTZ, Drudes Ann. 9, 860 (1902).

²⁾ Elektrotech. Zeitschr. 1890, 594; 1892, 99.

In einer Wasserleitung, welche von einem hochgelegenen Staubecken aus Wasser etwa in immer tiefere Teile einer Stadt verteilt, herrscht insgesamt ein bestimmter Wasserdruck, welcher durch den Höhenunterschied zwischen dem Staubecken und dem tiefsten Punkte der Wasserleitung gegeben ist. Nehmen wir in letzterer beliebige Punkte, so wird an jedem derselben ein gewisser Wasserdruck herrschen, der aber, solange in der Leitung Wasserbewegung herrscht, kleiner ist als der in der Leitung vorhandene Höchstdruck und von diesem um so mehr sich unterscheidet, je tiefer der genannte Punkt unter dem Staubecken liegt. Zwischen zwei Punkten der Wasserleitung herrscht, sofern ihre Höhenlage verschieden ist, ein Druckunterschied, welcher ein um so kleinerer Bruchteil des Höchstdruckes in der Leitung ist, je geringer der Niveauunterschied der gedachten beiden Punkte im Vergleich zum maximalen Höhenunterschied in der Wasserleitung ist.

Ganz analog steht es mit der Spannung, dem Elektrizitätsdruck, in einem elektrischen Stromkreise. Denken wir uns wieder die gesamte Strommenge hier als einer einzigen Elektrizitätsart angehörig in einer Richtung strömend, so können wir uns zunächst einmal die Stromquelle als in einem einzigen Pol bestehend vorstellen, von dessen einer Seite der Strom abfließt, um nach Durchfließen des Stromkreises an der anderen Seite zu münden. Seien beide Seiten des Pols einander unendlich nahe, so wird am Pole der Elektrizitätsdruck auf der Einmündungsseite seinen Tiefpunkt erreicht haben, gleich Null sein. Die elektrische Spannung zwischen beiden Seiten des so gedachten Pols ist dann der in obigem Vergleich betrachteten maximalen Druckhöhe analog, es ist die maximale Spannungsdifferenz im Stromkreise. Sie ist allein bedingt durch die Natur der Stromquelle; sie verschwindet, während Strom fließt fortdauernd und wird gleichzeitig von der Stromquelle immer wieder erzeugt. Solange diese unverändert ist, bleibt diese maximale Spannungsdifferenz konstant aufrecht erhalten; man bezeichnet sie als die elektromotorische Kraft (EMK) der Stromquelle. Betrachtet man statt der beiden Seiten des gedachten Pols zwei beliebige Punkte eines stromdurchflossenen Bahnteiles, so wird zwischen ihnen ein Spannungsunterschied herrschen, welcher veränderlich ist, je nach der Lage dieser Punkte; er wird sich von der EMK um so mehr unterscheiden, je näher die beiden Punkte auf der Strombahn aneinander liegen.

Denken wir uns die zwischen den beiden Seiten des gedachten Pols liegende Stromleitung aus einem gleichförmigen Drahte bestehend, welcher wagerecht aus-

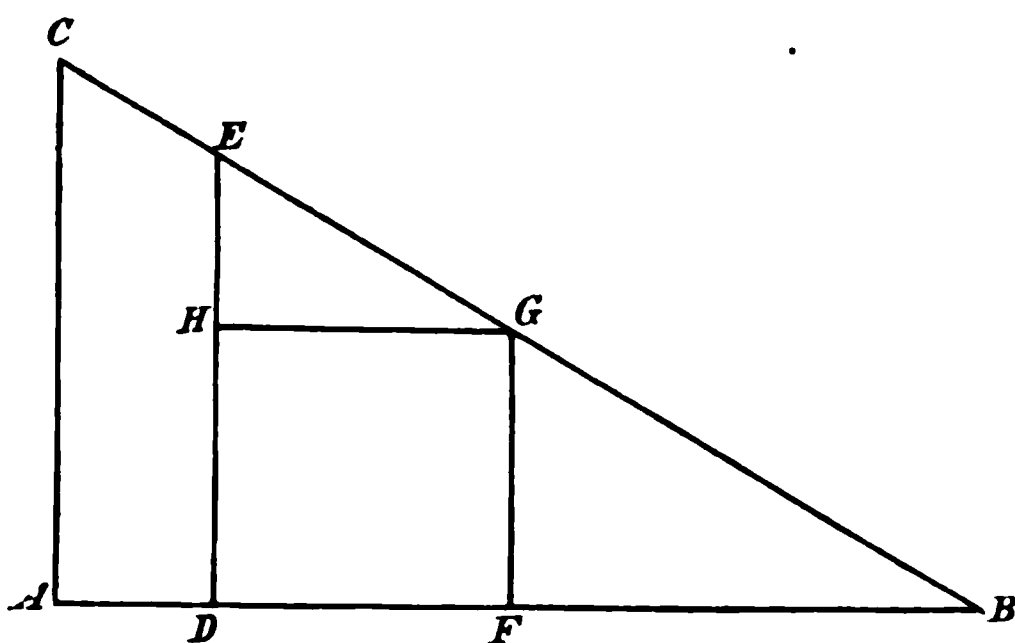


Fig. 1.

gespannt sei, etwa AB (Fig. 1). Dann soll die EMK der Stromquelle durch die in A errichtete Senkrechte AC gegeben sein. Da dieser Druck verbraucht wird, um den in der ganzen Strombahn als gleichmäßig angenommenen Widerstand zu überwinden, so wird die Spannung von A nach B auch gleichmäßig abnehmen, also längs der geraden Linie CB . Wollen wir nun den Spannungsunterschied zwischen zwei beliebigen Punkten des Leiters AB , etwa D und F , aufsuchen, so haben wir nur in D und F Senkrechte zu errichten; ihre Längen bis zu den Schnittpunkten mit CB , also DE und FG , entsprechen den in D und F herrschenden elektrischen Drucken, die Strecke EH der zwischen beiden bestehenden Druckdifferenz. Da sich nun verhält $EH:AC = DF:AB$, so folgt, daß sich bei gleichmäßigem Widerstande in der Strombahn der Spannungsunterschied zwischen zwei Punkten zum Spannungsunterschied in der ganzen Strombahn

hält wie die Entfernung zwischen den beiden Punkten zur Länge der ganzen Strombahn.

Da der Spannungsabfall in einem nur aus metallischen Leitern gebildeten Stromkreise nur durch Widerstandsüberwindungen bedingt ist, und im eben beschriebenen einfachen Fall die Weglänge zwischen zwei Punkten das Maß des Widerstandes ist, so kann man allgemeiner sagen: Der Spannungsabfall zwischen zwei Punkten eines Leiters verhält sich zum Spannungsabfall in der ganzen Strombahn, wie der Widerstand zwischen diesen Punkten zum Gesamtwiderstand der Strombahn. Würde nun aber statt Widerstandsüberwindung irgend welche andere Arbeit, z. B. chemische Arbeit, zwischen den beiden gedachten Punkten zu leisten sein, so wäre wieder der Spannungsabfall zwischen ihnen proportional der geleisteten Arbeit, und man kann daher schließlich ganz allgemein sagen: Der Spannungsabfall zwischen zwei Punkten einer Strombahn verhält sich zum Spannungsabfall in der ganzen Strombahn, wie die zwischen diesen beiden Punkten zu leistende Arbeit zu der von ihm im ganzen Stromkreise zu leistenden Arbeit.

Die oben gemachte Annahme, daß die Stromquelle für den insgesamt als aktiv betrachteten Strom in einen einzigen ausdehnungslosen Pol zusammengefaßt sei, ist nun, wenn wir beide gegeneinanderströmenden Elektrizitätsarten

Betracht ziehen, offenbar identisch mit einer Vorstellung, nach welcher in der Stromquelle der positive und der negative Pol unendlich wenig voneinander entfernt seien. Eine solche ideale Stromquelle gibt es aber nicht, sondern stets sind deren Pole räumlich voneinander getrennt, und zwischen ihnen befindet sich, wie oben schon hervorgehoben, stets ein mehr oder weniger großer Widerstand, der innere Widerstand der Stromquelle, welchen der Strom auch durchlaufen muß, um die Strombahn völlig zu durchlaufen. Die beiden Pole einer Stromquelle, welche in einen Stromkreis Strom liefert, sind also auch zwei im Stromkreise liegende Punkte, für deren Spannungsunterschied im Vergleich zur EMK der Stromquelle das oben Gesagte gilt.

Der Spannungsabfall von einem Pol der Stromquelle zum anderen längs der äußeren Strombahn heißt die Klemmenspannung der Stromquelle; sie ist so stets kleiner als deren EMK und ist variabel. Sie stellt den in einem Stromkreise nutzbar gemachten Bruchteil der EMK der Stromquelle vor.

Nach dem oben Gesagten besteht zwischen der EMK und der Klemmenspannung KZ einer Stromquelle, wenn deren innerer Widerstand W_i ist und die Arbeit im äußeren Stromkreise nur in Überwindung des Widerstandes W_a besteht, die Beziehung:

$$EMK : KZ = (W_i + W_a) : W_a,$$

oder:

$$KZ = EMK \cdot \frac{W_a}{W_a + W_i},$$

da die Klemmenspannung einer Stromquelle ist von deren elektromotorischer Kraft um so mehr verschieden, je größer der innere Widerstand der Stromquelle im Vergleich zum äußeren, bzw. zu der im Schließungskreise zu leistenden Arbeit ist. Typen für Stromquellen sehr verschiedenen inneren Widerstandes sind das Daniellsche Element und der Bleisammler; die zwischen die Platten des ersteren geschaltete poröse Tonzelle vermindert den zum Durchtritt des Stromes verfügbaren Querschnitt so stark, daß hier der Widerstand außerordentlich viel größer ist als im Bleisammler, wo sehr breite Platten sich unmittelbar gegenüberstehen.

Man sieht auch, daß KZ , die von einer Stromquelle in einen Stromkreis ausgesandte Spannung nur dann streng genommen der für die Charakterisierung einer Stromquelle sehr wichtigen EMK gleichen wird, wenn, im Vergleich

zu W_i der äußere Widerstand $W_a = \infty$ ist, d. h. wenn die Stromquelle keinen Strom liefert, stromlos ist.

Da $\frac{\text{EMK}}{W_i + W_a} = J$ ist, folgt aus obiger Beziehung auch: $Kl = JW_a$; beachtet man, daß $JW_a + JW_i = \text{EMK}$, so folgt für die Klemmenspannung auch der Ausdruck:

$$Kl = \text{EMK} - JW_i,$$

d. h. von der EMK einer Stromquelle kann man einen um so kleineren Anteil im äußeren Stromkreise nutzbar machen, je größer ihr innerer Widerstand ist, und je höhere Stromstärken man von ihr entnimmt.

Die elektromotorische Kraft einer Stromquelle, welche wieder als ein galvanisches Element angenommen sei, ist, wie erwähnt, eine durch dessen Natur gegebene Konstante. Soll für einen Stromkreis die EMK beliebig verändert werden, so erreicht man dies durch geeignete Schaltung der Elemente zum Stromkreise.

Braucht man in einem Stromkreise eine kleinere Spannung als die EMK eines vorhandenen Elementes E (Fig. 2), so schließt man dieses durch einen

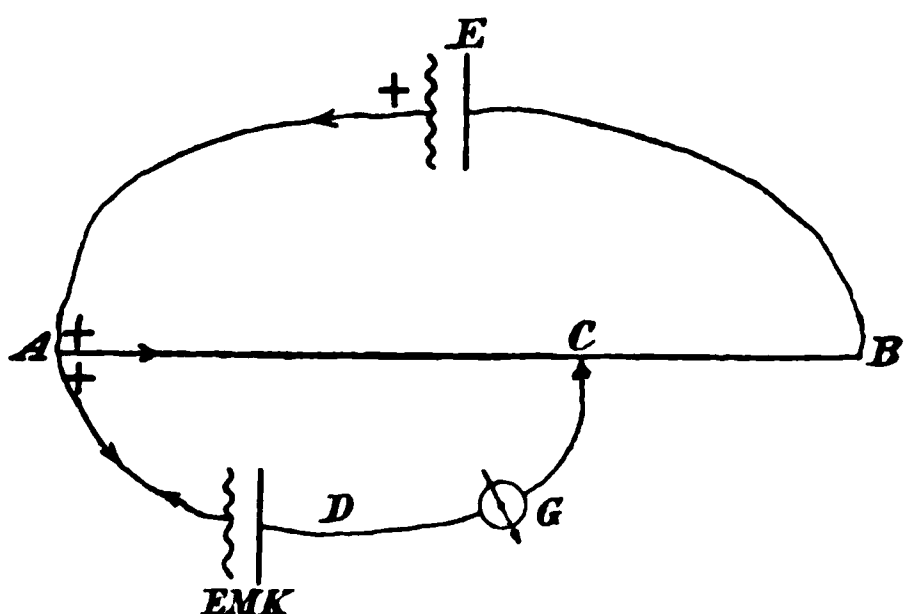


Fig. 2.

Widerstand AB von erheblicherem Betrage, der etwa als Draht von gleichem Querschnitte ausgespannt sei. Auf diesem „Gefälldraht“ beweglich sei der Gleitkontakt C . Durch beliebige Veränderung etwa der Entfernung AC kann zwischen A und C eine Spannungsdifferenz von jedem beliebigen Teilbetrage des zwischen A und B herrschenden Spannungsabfalles hergestellt werden. Zweigt man dann von A und C einen Stromkreis ab, so geht Strom in diesen mit dem Spannungsunterschied AC über, welcher also die

EMK im abgezweigten Stromkreise darstellt. Unter diesem Spannungsunterschied findet Elektrizitätsbewegung statt in AC und ADC . Bietet die Strecke AC den Widerstand W_1 und ADC ¹⁾ den Widerstand W_2 , so ist $J_1 W_1 = J_2 W_2$, wo J_1 und J_2 die in AC und ADC herrschenden Stromstärken bedeuten. Ihre Summe ist gleich der im Stromkreise EAB vorhandenen.

Will man aber in einem Stromkreise über eine höhere EMK verfügen, als sie ein einzelnes Element zu geben vermag, so schaltet man mehrere derselben so, daß immer z. B.

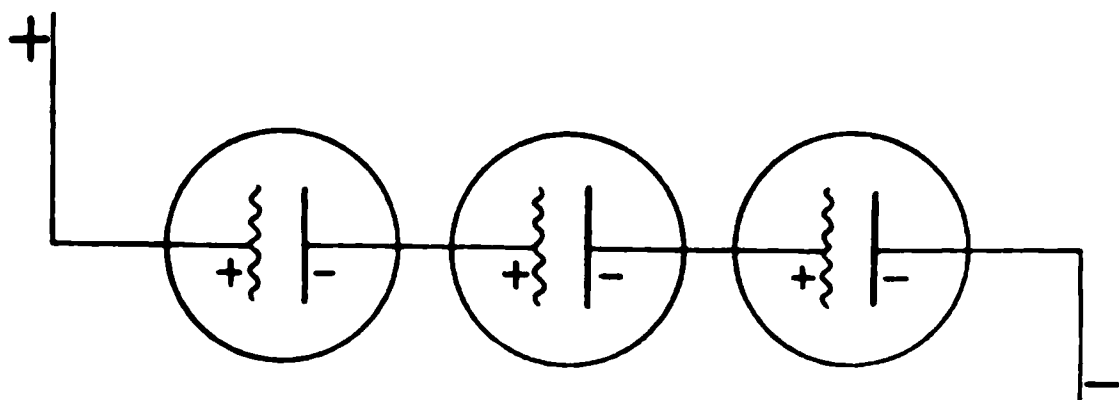


Fig. 3.

der negative Pol des vorausgehenden mit dem positiven Pol des folgenden verbunden ist; man nennt dies Hintereinanderschaltung der Elemente (Fig. 3). Sind n solcher so geschaltet, so bilden sie gewissermaßen ein Element,

dessen $\text{EMK}' = n \times$ der EMK des einzelnen ist, gerade wie eine Reihe treppenförmig übereinandergeschalteter, abgeschlossener Wasserbassins einer Druckhöhe entspricht, welche der Summe ihrer Einzeldruckhöhen gleich ist. Für die Klemmenspannung Kl' einer solchen Batterie gegenüber einem äußeren Stromkreise von gegebenem Widerstande W_a gilt aber

$$Kl' = n \cdot \text{EMK} \cdot \frac{W_a}{W_a + n W_i},$$

¹⁾ Die in Fig. 2 in ADC eingezeichnete EMK und das Galvanometer G beziehen sich auf spätere Betrachtungen.

h. die Klemmenspannung einer Batterie von n hintereinandergeschalteten Elementen ist nur dann auch annähernd das n -fache der Klemmenspannung eines Elementes, wenn dessen innerer Widerstand klein ist gegenüber dem äußeren.

Man kann nun aber mehrere Elemente derselben Art auch „parallel“ d. h. so schalten, daß alle negativen

Pole unter sich und alle positiven Pole unter sich verbunden sind. Man nennt dies Nebeneinander-schaltung von Elementen (Fig. 4). Für die EMK im Stromkreise bedeutet dies offenbar keine Änderung

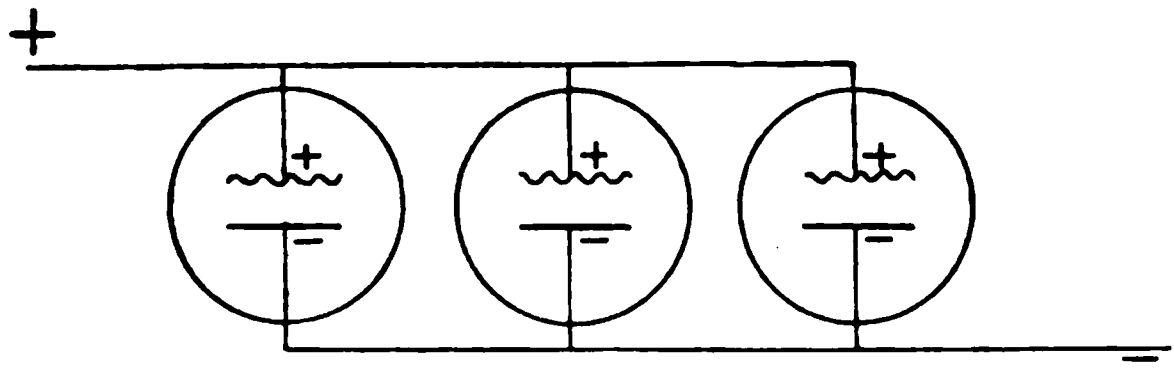


Fig. 4.

gegenüber der Anwendung nur eines Elementes. Der praktische Nutzen solcher Schaltweise kann erst weiter unten dargetan werden (S. 43).

3. Die Maße für die elektrischen Größen.

Die in einem Stromkreise sich betätigende elektrische Energie kann, wie das vorangehende Kapitel gelehrt hat, quantitativ ermittelt werden, wenn man für diesen Stromkreis folgende Größen quantitativ bestimmen kann:

die Strommenge, bzw. die Stromstärke;

den Widerstand;

die elektromotorische Kraft oder die Spannung.

Von diesen drei Größen ist stets, wenn zwei von ihnen bekannt sind, nach dem OHMSchen Gesetz die dritte gegeben.

Um solche Größen zu bestimmen, muß man sie in gewissen Einheiten messen. Solche Einheiten sind im Verlauf langer und mühseliger experimenteller und theoretischer Arbeiten ermittelt, durch Übereinkunft festgelegt und mit den Namen berühmter Elektriker benannt worden.

Es ist hier nicht der Ort, die Wege, auf denen man zu diesen Einheiten gelangte,¹⁾ darzulegen; es muß genügen, die nunmehr festgelegten elektrischen Maßeinheiten in ihren praktisch benutzten Formen zu kennzeichnen.

Die Einheit der Strommenge, das Coulomb, ist diejenige Strommenge, welche 1,118 mg Silber²⁾ aus einer Silbernitratlösung abzuscheiden vermag.

Da die Einheit der Zeit die Sekunde ist, und die auf die Zeit bezogene Strommenge die Stromstärke mißt, so ist die Einheit der Stromstärke, das Ampere, diejenige Stromstärke, bei welcher in 1 Sekunde 1 Coulomb den Stromkreis durchfließt. Der Ausdruck Amperestunde bedeutet, da hierbei eine Stromstärke wieder mit einer Zeit multipliziert wird, eine Strommenge, welche für 1 Stunde 1 Ampere oder auch für n Stunden $1/n$ Ampere liefert und offenbar = 3600 Coulomb ist.

Die Einheit des Widerstandes, das Ohm, ist gegeben durch den Widerstand eines Quecksilberfadens von 0° und von 106,3 cm Länge, dessen Masse 14,4521 g, dessen Querschnitt daher durchweg 1 qmm beträgt. Eine ältere, gelegentlich noch benutzte, von WERNER V. SIEMENS angegebene Widerstandseinheit, das Siemens, unterscheidet sich vom Ohm nur dadurch, daß ihre Länge 100,0 cm beträgt, 1 Ohm also = 1,063 Siemens ist.

¹⁾ S. KOHLRAUSCH, Leitfaden der praktischen Physik, S. 1—13.

²⁾ Die neueren sehr genauen Bestimmungen von TH. RICHARDS und G. HEIMROD (Zeitschr. phys. Ch. 41, 328 (1902) führen zu dem Wert 1,1175 mg Ag, woraus für 1 F (s. unten S. 38) 46580 Coulombs folgt. Die Entscheidung über die Annahme dieses Wertes steht noch aus, deshalb ist hier noch der ältere Wert benutzt. Eine baldige Ordnung der Angelegenheit von Seiten der mit der Überwachung der Maßeinheiten Betrauten wäre erwünscht.

Die Spannung, welche in einem Leiter von 1 Ohm Widerstand die Stärke von 1 Ampere ergibt, gilt als Einheit der Spannung und heißt das Ein Element, dessen EMK genau 1 Volt beträgt, also das Volt in hand Form darstellt, erhält man, wenn man in ein kurzes Reagenzglas, in Boden ein Platindraht eingeschmolzen ist, zunächst etwas Quecksilber und d Quecksilberchlorür bringt, beides mit einer neutralen Zinkchloridlösung von Gew. 1,409 bei 20° übergießt und in diese einen Zinkstab eintaucht, wel der Öffnung des Gläschens durch einen dicht schließenden Kork festgehal

Gewöhnlich braucht man als Normale zur Messung von Spannungen sogen Normalelemente, deren EMK zwar von der Einheit verschieden ist, ab jedesmal gleicher Herstellung der Elemente zuverlässig in genau dem gle ein für allemal ermittelten Betrage wieder gewonnen und beliebige Zeit au erhalten werden kann. Als solche Elemente sind das aus dem WESTON Element entwickelte Kadmiumelement und das CLARKsche Element geb

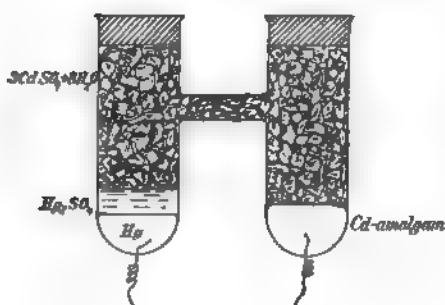


Fig. 5.

lich. Zu ihrer Herstellung bedien sich meist der sogenannten H-Rohr sie Fig. 5 zeigt. Beim Kadmiumel befindet sich auf dem Boden des Schenkels Quecksilber, welches de tiven Pol bildet. Es wird mit Q, silberoxydulsulfat, das mit ein Quecksilber verrieben ist, übersch Der andere Schenkel erhält ein Auflösen von 1 Teil Kadmium in 9' Quecksilber erzeugtes Amalgam un im übrigen, gleich dem Zwisch und dem nicht mit Hg_2SO_4 ge oberen Teil des anderen Schenke

kristallisiertem Kadmiumsulfat ($3CdSO_4, 8H_2O$) und mit gesättigter Kad sulfatlösung beschickt, worauf beide Schenkel gut verschlossen werden. Die dieses Kadmiumelementes ist an der Physikalisch-Technischen Reichsanstal

$$[1,0186 - 0,000038(t - 20^\circ) - 0,00000065(t - 20^\circ)^2] \text{ Volt}$$

festgestellt worden.¹⁾

Das CLARK-Element unterscheidet sich hiervon dadurch, daß das Kad durchgehends durch Zink ersetzt ist, also am negativen Pol ein 10% Z haltendes Amalgam mit festem Zinkvitriol ($ZnSO_4, 7H_2O$) bedeckt und als f gesättigte Zinkvitriollösung angewandt wird. Die EMK dieses Elementes ist bis

$$[1,4328 - 0,00119(t - 15^\circ) - 0,000007(t - 15^\circ)^2] \text{ Volt}$$

bestimmt worden.¹⁾ Es wurde eher als das Kadmiumelement angewandt aber in praktischer Hinsicht von diesem durch die sehr viel kleinere Ver lichkeit seiner EMK mit der Temperatur übertroffen.

Für die elektrische Energie ist nach der in der Einleitung gege Gleichung die Einheit das Produkt 1 Volt \times 1 Coulomb; man bezeichnet Einheit als das Joule. Rechnet man die Strommenge statt in Coulo Amperestunden, so gelangt man für die elektrische Energie zu einer 36 größeren Einheit, der Wattstunde, welches Maß sehr oft technisch wendet wird.

Die durch die Betätigung elektrischer Energie zu erreichende Leistu um so größer, in je kürzerer Zeit die Arbeit des elektrischen Stromes vo

¹⁾ W. JÄGER und K. KAHLE, Wiedem. Ann. 83, 926—942 (1898); W. JÄGER, Z f. Elektroch. 8, 485—493 (1902); E. COHEN, Zeitschr. phys. Ch. 34, 612 u. 621 (1900); Z f. Elektroch. 8, 643 (1902); W. JÄGER u. ST. LINDECK, Zeitschr. phys. Ch. 35, 98—99 W. JÄGER, Drud. Ann. 4, 123—136.

Die auf die Zeiteinheit bezogene elektrische Arbeit, die elektrische Leistung, wird gemessen in Watt. Es ist also

$$1 \text{ Watt} = \frac{1 \text{ Volt} \times 1 \text{ Coulomb}}{1 \text{ Sekunde}} = 1 \text{ Volt} \times 1 \text{ Ampere.}$$

Technisch wird die Leistung der elektrischen Energie vielfach durch eine 1000mal so große Einheit, das Kilowatt, gemessen.

4. Die Beziehungen der elektrischen Energie zu anderen Energieformen.

Die elektrische Energie leistet Arbeit, indem sie in andere Energieformen übergeht. Es ist daher wichtig, die Beziehung der Einheit der elektrischen Energie zu den Einheiten zu kennen, in denen wir die Bewegungsenergie oder die Wärmeenergie messen.

Als Einheit der ersteren gilt das Erg, d. h. die Arbeit, welche die Einheit der Kraft, 1 Dyne, verrichtet, wenn sich ihr Angriffspunkt in ihrer Richtung um 1 cm verschiebt: als Einheit der Kraft, die Dyne bezeichnet man diejenige Kraft, welche der Masse von 1 g in 1 Sekunde die Geschwindigkeit von 1 cm/sec mitteilt. Für die Technik würde die so definierte, auf die Grundlagen unseres Maßsystems bezogene Einheit der Arbeit die gebräuchlichen Energiemengen in unbequem großen Zahlen angeben. Man benutzt daher hier das Meterkilogramm, d. h. die Arbeit, welche nötig ist, um 1 kg gegen die Erdanziehung 1 m zu heben. Da die Schwere in 1 Sek. einem ihr unterliegenden Körper auf unserem Planeten in unseren Breitengraden eine Geschwindigkeit von $981 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ erteilt, so besteht obige Arbeit darin, der Kraft, welche 1000 g eine Geschwindigkeit von $981 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ erteilt, auf dem Wege von 100 cm entgegen zu wirken, d. h. das Meterkilogramm ist

$$= 1000 \cdot 981 \cdot 100 \text{ Erg.}$$

Die Leistung, durch welche 75 kg in 1 Sek. 1 m gehoben werden, also von 75 Meterkilogramm in 1 Sekunde, heißt eine Pferdestärke.

Das Joule ist nun $= 10^7$ Erg festgesetzt worden; die Leistung von 1 Joule in einer Sekunde, das Watt, ist also

$$= \frac{10^7}{75 \cdot 981 \cdot 10^5} \text{ Pferdestärke} = \frac{1}{736} \text{ Pferdestärke,}$$

d. h. 1 Pferdestärke $= 736$ Watt.

Die Einheit der Wärmeenergie ist die Kalorie, d. h. diejenige Wärmemenge, welche die Temperatur von 1 g Wasser von 15° um 1° zu steigern vermag. Diese ist äquivalent gefunden worden der Arbeit, welche zu leisten ist, um 426 g 1 m zu heben, d. h. $= 426 \cdot 981 \cdot 100 \text{ Erg.}^1$) Daraus ergibt sich, daß

$$1 \text{ Joule} = 1 \text{ Volt} \times 1 \text{ Coulomb} = \frac{10^7}{426 \cdot 981 \cdot 100} = 0,239 \text{ cal ist,}$$

oder $1 \text{ cal} = 4,19 \text{ Joule}$. Dieser Wert ist auch durch den Versuch befriedigend bestätigt worden. Ein Stromkreis, in welchem die elektrische Arbeit nur in Widerstandsüberwindung besteht, die elektrische Energie nur in Wärme übergeht, wird dazu in ein Kalorimeter gebracht, und die beim Verschwinden einer bestimmten Coulombzahl unter gegebener Spannung frei werdende Wärme wird unmittelbar gemessen; es ergab sich: $1 \text{ Volt} \times 1 \text{ Coulomb} = 0,236 \text{ cal}$.

¹ Vgl. W. NERNST, Theoret. Chemie, 4. Aufl. S. 11 u. 12.

Mittels der Möglichkeit, elektrische Energie in Wärme zu verwandeln, läßt man nun auch die eingangs aufgestellte, bisher als richtig nur angenommene Formel für die elektrische Energie $A = E \cdot B$ auf ihre Richtigkeit prüfen. Lassen wir einmal etwa die Elektrizitätsmenge B unter der Spannung E verschwinden, dann die Elektrizitätsmenge $\frac{B}{2}$ unter der Spannung $2E$ verschwinden, so verschwindet, wenn unsere Formel richtig ist, in beiden Fällen die gleiche Menge elektrische Energie, also die gleiche Wärmemenge frei werden. Wenn in der Formel der elektrischen Energie einer oder beide Faktoren einen von verschiedenen Exponenten hätten, so könnte solche Gleichheit der Wärmeentwicklung in den gedachten Fällen nicht eintreten. Tatsächlich ist sie gefunden, damit die Formel für die elektrische Energie bestätigt worden.

Wenn durch Überwindung des Widerstandes W in einem Stromkreis elektrische Arbeit verschwindet und die Wärmemenge Q entsteht, so gilt, wenn eine Elektrizitätsmenge B unter der Spannung E fließt, bedeutet,

$$E \cdot B = kQ,$$

wo k ein Proportionalitätsfaktor ist. Beziehen wir die Arbeit auf 1 Sekunde und nennen die Stromstärke J , so ist

$$E \cdot J = kQ',$$

wenn Q' die in der Sekunde entwickelte Wärme ist. Nach dem OHMSchen Gesetz ist $E = J \cdot W$, also

$$J^2 W = kQ',$$

d. h. die in der Zeiteinheit in einem Leiter durch Widerstandsüberwindung entwickelte Wärme ist proportional dem Widerstande und dem Quadrate der Stromstärke. Dieses, nach seinem Entdecker als das JOULEsche bezeichnete Gesetz, ist experimentell bestätigt worden.

5. Das Messen der elektrischen Größen.¹⁾

(Bearbeitet von Dr. G. BRION.)

a) Allgemeines.

Bei fast allen Messungen elektrischer Größen kommt es in letzter Instanz auf eine Stromstärkemessung hinaus. Es sei im vorweg betont, daß auch die gebräuchlichen Spannungsmesser — bis auf sehr geringe, später zu besprechende Ausnahmen — Stromstärkemesser sind; dadurch, daß der Widerstand W des Instruments gegeben ist, entspricht nach dem OHMSchen Gesetz $J = \frac{E}{W}$ jeder Stromstärke J eine gewisse Spannung E ; die Skala des Instruments ist dann Spannungsmessungen direkt in Volt geteilt.

Zur Bestimmung der Stromstärke werden dessen elektromagnetische, mechanische und Wärmewirkungen benutzt. Von den Elektrometern soll einstweilen abgesehen werden.

¹⁾ Literatur: Neben den betreffenden Kapiteln der Einführungsbücher in die Elektrotechnik seien als Spezialwerke u. a. genannt:

GERARD: Mesures Electriques, GAUTHIER-VILLARS, Paris 1901.

KOHLRAUSCH: Kleiner Leitfadens der praktischen Physik, TEUBNER, Leipzig 1900.

HEYDWEILLER; Hilfsbuch für die Ausführung elektr. Messungen, BARTH, Leipzig 1892.

NIETHAMMER: Elektrotechn. Praktikum, ENKE, Stuttgart 1902.

Sehr wertvoll für die in der Technik benutzten Instrumente sind ferner die Druckschriften und Preisverzeichnisse der bedeutendsten Firmen.

den elektromagnetischen Instrumenten handelt es sich um die Wechselwirkungen von Stromleitern und Magneten. Bei der Tangentenbussole und deren Abarten ist der Stromleiter fest, der Magnet beweglich angeordnet. Die Weicheiseninstrumente unterscheiden sich hiervon dadurch, daß das bewegliche Eisenstück erst unter dem Einfluß des Stromes zum temporären Magneten wird. Bei den Drehspuleninstrumenten ist der Magnet fest und der Stromleiter beweglich. In diese Klasse reihen sich die besonders bei Wechselstrommessungen wichtigen Stromdynamometer ein, die eine feste stromdurchflossene Spule auf eine bewegliche. Sobald man die Äquivalenz von Stromleitern und Magneten annimmt, ist die Einteilung in diese Klasse von Instrumenten klar.

Von den auf Wärmewirkungen beruhenden Instrumenten kommen technisch bis jetzt nur die Hitzdrahtinstrumente in Betracht. Hier wird die durch die Wärme erfolgte Längenausdehnung eines Drahtes zur Strommessung benutzt. Je größer der Strom, um so größer ist die Erwärmung und die Auslenkung.

Die chemischen Wirkungen des elektrischen Stromes benutzt man mehr bei indirekten Strommessungen; mit Hilfe des bekannten elektrochemischen Äquivalents von Silber oder Kupfer (s. u. S. 40) wird die Strommenge in Coulomben bestimmt, welche während einer bestimmten Zeit durch den Zersetzungsapparat gegangen ist; hieraus läßt sich mit Hilfe der beobachteten Zeit des Durchgangs die mittlere Stromstärke berechnen. Seitdem es technisch zugehörige Instrumente gibt, welche außerdem von der Reichsanstalt in Charlottenburg geprüft werden können, hat die Kontrolle mit dem Silber- und Kupfercoulomben sehr an Bedeutung verloren. Sie soll deshalb hier nicht näher besprochen werden; es sei nur bemerkt, daß EDISON nach diesem Prinzip seine Coulombenwaage gebaut hat, und daß neuerdings ähnliche Apparate auf den Markt gebracht worden sind.

b) Die zur Stromstärkemessung dienenden Instrumente.

1. Meßinstrumente nach elektromagnetischem Prinzip.

1. Stromdurchflossene Spule fest, Magnet beweglich (Tangentenbussole).

Dies ist der älteste und zugleich der Normalapparat. Zur Strommessung ist es notwendig, das Kenntnis des magnetischen Feldes¹⁾, den Radius des Stromkreises und des Auslenkungswinkels notwendig. Das Prinzip ist das folgende: (s. Fig. 6, welche als horizontaler Apparat zu denken ist; die Stelle, an welcher der Strom unten kommende Strom die Schnittlinie schneidet, ist, wie allgemein üblich, mit einem Punkt, die entgegengesetzte mit einem Kreuz bezeichnet. Ferner geben die gestrichelten Linien die Richtung des magnetischen Feldes an).

Eine stromdurchflossene, kreisförmige Spule befindet sich im magnetischen Meridian.

Im Mittelpunkt des Kreises ist eine Magnetnadel aufgehängt, welche stromdurchflossene Leiter in die Richtung seines eigenen Feldes, d. h. senk-

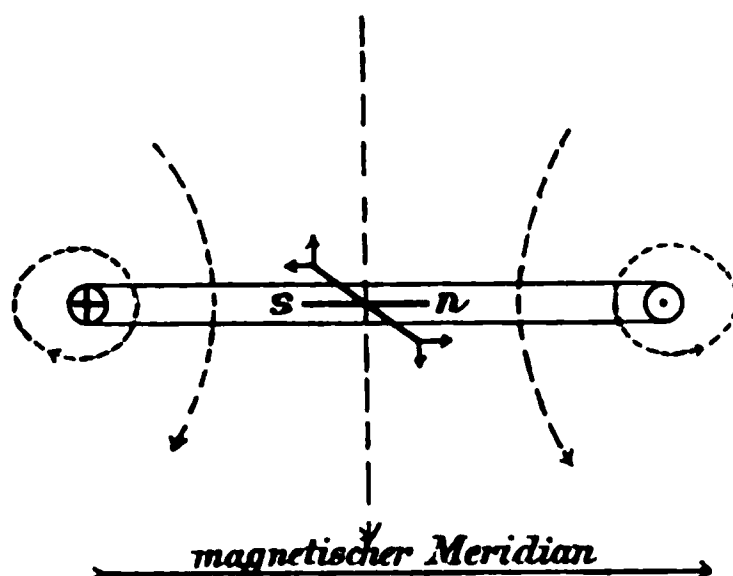


Fig. 6.

¹⁾ Unter einem magnetischen Felde versteht man den Raum, innerhalb dessen wirkliche magnetische Wirkungen auftreten. Die Richtung des Feldes an einer beliebigen Stelle dieses Raumes ist gegeben durch die Richtung des Nordpols einer an diese Stelle gebrachten nach allen Richtungen frei schwingenden kleinen Magnetnadel.

recht zum Meridian zu stellen sucht. Die Nadel wird unter der Einwirkung dieser beiden Kräfte eine Mittelstellung einnehmen, die um so mehr vom Meridian abweicht, je stärker der Strom ist. Wegen der Schwierigkeit in der Bestimmung der Stärke des Erdfeldes und wegen deren Veränderlichkeit wird die Tangentebusssole kaum anders als zu streng wissenschaftlichen Messungen benutzt, zumal jetzt, wo durch Reichsgesetz die Einheit der Stromstärke durch die in der Zeiteinheit abgeschiedene Menge Silber bestimmt ist. Das Instrument mußte aber doch an dieser Stelle besprochen werden, da man es durch gewisse Änderungen zum feinsten Stromreagenz ausgebildet hat, welches man besitzt.

Bei den nach diesem Prinzip gebauten Spiegelgalvanometern sind nämlich zur Erhöhung der Empfindlichkeit viel mehr Windungen angeordnet, die möglichst dicht von beiden Seiten den Magneten umschließen, da die Wirkung mit wachsender Entfernung des Stromleiters vom Magneten sehr schnell abnimmt. Zur Dämpfung der Schwingungen des Magneten ist derselbe fast immer von einem Kupferblock umgeben, in welchem bei seiner Bewegung Wirbelströme erzeugt werden. Den Widerstand der Spulen nimmt man zweckmäßig von derselben Größenordnung wie den des äußeren Stromkreises. Um deshalb dasselbe Instrument für die verschiedensten Zwecke benutzen zu können, sind die Spulen auswechselbar angeordnet. Der Vorteil dieser Instrumente liegt in ihrer außerordentlichen Empfindlichkeit, besonders bei künstlicher Schwächung des äußeren Magnetfeldes, welches die Direktionskraft gibt. Mittel zu dessen Schwächung liegen entweder in der Astasierung der Magnete oder auch in deren Umhüllung mit einem Schutzring aus weichem Eisen, wodurch das Feld im Innern des Ringes geschwächt wird. Ein Nachteil liegt in der Veränderlichkeit des Erdfeldes infolge von Erdströmen elektrischer Bahnen, Dynamos, benachbarter Starkstromleitungen usw. Die mit mechanischen Erschütterungen verbundenen Unannehmlichkeiten sind durch die JULIUSsche Aufhängung sehr verringert worden.¹⁾

Als technisches Instrument hat sich das in diese Klasse gehörige Torsionsgalvanometer von SIEMENS und HALSKE lange Zeit gut bewährt. Die indirekte Ablesung, die Unmöglichkeit der Ausbildung als Schalttafelinstrument, die geringe Dämpfung und die Unzuverlässigkeit haben dazu geführt, von dieser Art von technischen Apparaten abzusehen.

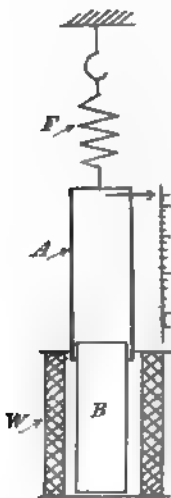


Fig. 7.

2. Weicheiseninstrumente. Bei den Weicheiseninstrumenten wird unter dem Einfluß des elektrischen Stromes ein irgendwie geformtes, bewegliches Stück aus weichem Eisen temporär magnetisiert; es erhält infolge der Wechselwirkung von Stromleitern und Magneten eine lineare oder Drehbewegung, welche auf einen Zeiger übertragen wird, der sich vor einer Skala bewegt. Je größer der Strom, um so größer ist auch die Magnetisierung und die mechanische Wirkung. Falls als Direktionskraft die Schwerkraft benutzt wird, müssen die Instrumente vertikal aufgestellt werden. Die Apparate sind billig, haben aber verschiedene Nachteile: einmal spielt die magnetische Remanenz eine Rolle, weshalb die Angaben nicht ganz eindeutig sind; sodann ist die Skala in den unteren Partien gedrängt. Bis vor kurzem war auch bei den meisten Typen die Dämpfung eine schlechte. In Fig. 7 ist die Konstruktion von FR. KOHLRAUSCH schematisch dargestellt. Ein eiserner Hohlzylinder A wird von der stromdurchflossenen Spule W angezogen; als Direktionskraft dient die Feder F, als Dämpfung

der Zylinder B, über den sich der Hohlzylinder A mit sehr geringem Luftdruck aufzieht. Ein Nachteil des Instrumentes bestand früher darin, daß es genau

¹⁾ Zeitschr. für Instrumentenkunde 1896, Sept.

gestellt sein mußte, da sonst zwischen Eisenröhre *A* und Zylinder *B* Kontakt. Bei neueren Konstruktionen ist dieser Übelstand behoben. Fig. 8 zeigt die Ausführung von SIEMENS & HALSKE. Die Scheibe *A* erhält durch die stromdurchflossene Spule *H* eine Drehbewegung. Die Spule wirkt ein Kolben, der sich in einem Spielraum in einer unten verengten, quadrantförmigen Rohre bewegt. Die Drehspulengalvanometer, D'ARSONVAL- oder auch WESTON-Galvanometer genannt, haben die Weicheisenkerne fast vollständig verdrängt, bei denen es sich ausschließlich um Messungen handelt. Es bewegt sich die stromdurchflossene Spule in dem Feld des permanenten Magneten, dessen Pole durch einen guten magnetischen Schluß erhalten. Lange Untersuchungen gewährt die bessere Konzentrierung des Magnetfeldes konzentrisch zu den Polschuhen. Man setzt ein Weicheisenzylinder fest, um den sich coaxial die Spule bewegt (Fig. 9 und 10).¹⁾ Das Feld ist dann homogen in dem Luftraum zwischen Polschuh und Eisenkern. Das magnetische Drehmoment ist gegeben durch das Produkt: Konstante

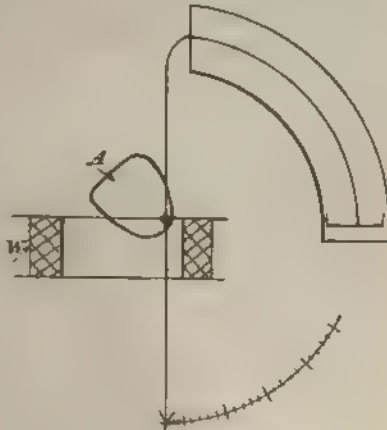


Fig. 8.



Fig. 9

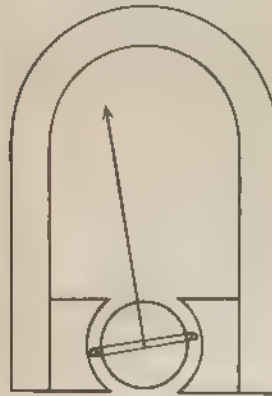


Fig. 10.

mal Stromstärke. Da das Feld annähernd in dem ganzen Luftspalte gleiche Stärke hat, so ist das Drehmoment der beweglichen Spule der Stromstärke proportional. Wie aus Fig. 9 ersichtlich, ist die Direktionskraft der Feder gegeben, deren Torsionswinkel ebenfalls proportional dem Strom ist; wir erhalten somit eine lineare, d. h. gleichmäßig geteilte Skala.

¹⁾ Fig. 9 ist einem Weston-Katalog entnommen

Die Vorteile liegen einmal hierin, weshalb das Instrument schon bei kleinen

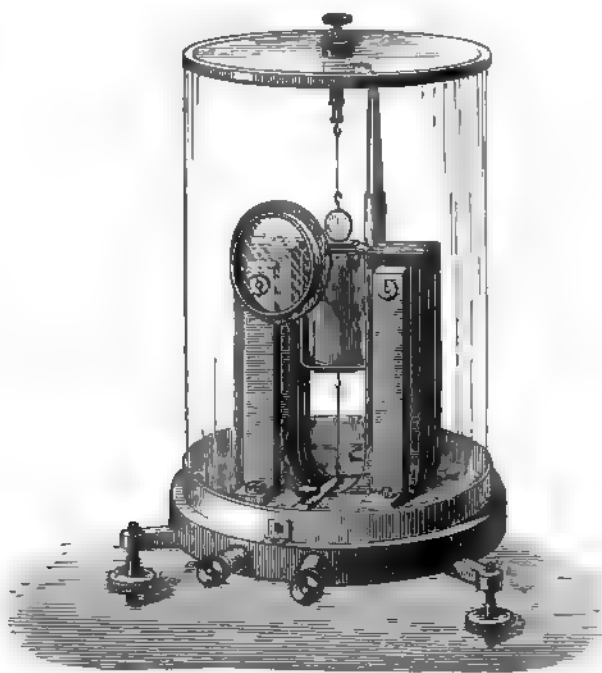


Fig. 11.

schlägen benutzen kann, im geringen F
verbrauch, i
weitgehenden
hängigkeit von l
barten Felder
in der vorzü
Dämpfung. Al
gelinstrument
Fig. 11) ist der
rat schon früh
kannt gewesen
zwar in größere
stab zuerst i
Form, welche
PENTIER in Par
Angaben von
und D'ARSONV
wählt hat. Der
Vorteil gegenü
entsprechende
vanometer mit
lichen Stahlm.
liegt in der
hängigkeit von
den Feldern.

strumente sind aber nicht ganz so empfindlich wie die früher besprochenen; ferner muß die Skala geeicht werden.¹⁾

II. Meßinstrumente, welche auf Wärmewirkungen des elektrischen Stromes beruhen

Die ersten brauchbaren Apparate dieser Gattung wurden von CARDUCCI gegeben; hierbei wurde die infolge der Erwärmung erfolgte Längenausdehnung eines stromdurchflossenen Drahtes genutzt.

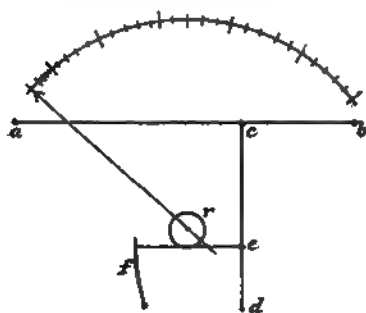


Fig. 12.

eines stromdurchflossenen Drahtes genutzte wegen der geringen Ausdehnung waren sehr lange Drähte notwendig. Die HARTMANN und BRAUN, Frankfurt-Bockenheim, änderte deshalb das Instrument nach folgender Richtung (s. Fig. 12).

Der Strom fließt durch den Platindraht ab , senkrecht dazu ist ein Nickel- oder Mangan-Dräht cd angebracht, von dem seinerseits ein Kokonfaden in e abzweigt; dieser geht zu einer Rolle r , an welcher der Zeiger des Instrumentes befestigt ist, zu einer Feder. Wird der Draht vom Strom durchflossen,

haben wir ungefähr die in Fig. 13 dargestellten, wohl ohne weiteres verständlichen Verhältnisse. Zur Dämpfung dient eine mit der beweglichen

¹⁾ Das Prinzip der Drehspulengalvanometer findet sich auch bei dem neuen „galvanometer“ von W. EINTHOVEN wieder, wo die Spule durch dünne Metallsaite oder einen silberten Quarzfaden ersetzt ist, deren seitliche Verschiebung gemessen wird. Vgl. Dtsch. Pat. 12, 1059 (1903).

bundene Aluminiumscheibe, die sich zwischen den Polen eines Stahlmagneten wegt.

Als Nachteil dieser Instrumente wäre zu erwähnen, daß sich die physikalischen Eigenschaften des Drahtes nach Überanstrengung ändern, weshalb die Angaben nicht eindeutig sind, ferner daß der Energieverbrauch ziemlich hoch und die Skala am Anfang gedrängt ist. Andererseits ist das Instrument von fremden Feldern vollständig unabhängig und ohne weiteres für Gleich- und Wechselstrom brauchbar; außerdem hat es wegen seiner Trägheit einen ruhigen Stand auch bei schwankender Stromstärke.

c) Messungen stärkerer Ströme.

Die beschriebenen Instrumente eignen sich im großen Teil nur zur Messung schwacher Ströme. Bei Drehspulen- und Hitzdrahtinstrumenten handelt es sich um solche von höchstens einigen Zehnteln Ampere. Will man größere Ströme hiermit messen, so benutzt man Nebenschlüsse, früher oft Shunts genannt, welche einen sehr geringen Widerstand W_1 im Verhältnis zum Instrumentenwiderstand W_2 haben. Nach den Gesetzen von OHM und KIRCHHOFF ist

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{W_2}{W_1} \quad \text{und} \quad J = J_1 + J_2$$

Fig. 14). Im allgemeinen ist das Instrument nach der Größe des Gesamtstromes J geeicht. Als ein besonderer Vorteil dieser Anordnung bei Schalttafeln ist zu erwähnen, daß man die dicken Kabel nicht bis ans Instrument zu führen braucht, wodurch auch die Beeinflussung durch die mitunter sehr starken Felder erswindet, welche von den stromdurchflossenen Leitern herrühren. Für Laboratoriumszwecke ist es oft empfehlenswert, zu einem Strommesser eine große Anzahl verschieden dimensionierter Nebenschlüsse zu benutzen, so daß man mit einem einzigen Instrument über einen sehr großen Meßbereich verfügt. Die Nebenschlüsse müssen derart beschaffen sein, daß sie den Normalstrom durchlassen, ohne eine zu hohe Temperaturerhöhung zu erfahren, oder den eigenen Widerstand zu ändern; dafür muß auch der Temperaturkoeffizient des eigentlichen Strommessers möglichst gering sein. Nun ist man bei vielen Instrumenten, z. B. den Drehspuleninstrumenten, gezwungen, für die stromdurchflossene Spule Kupfer zu nehmen; Kupfer hat aber einen sehr hohen Temperaturkoeffizienten; deshalb muß man der Spule einen Widerstand vorschalten, der einen möglichst geringen Temperaturkoeffizienten hat, und der mindestens vier- bis fünfmal so groß als der Kupferwiderstand ist. Hierzu nimmt man zweckmäßig Kupfer-Nickellegierungen.

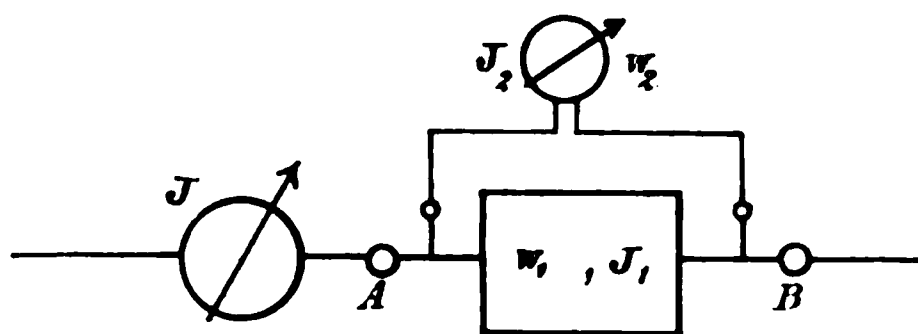


Fig. 14.

d) Messung von Spannungen.

Eigentlich haben wir es bei der soeben besprochenen Anordnung (Fig. 14) mit einer Spannungsmessung zu tun. Wir messen den Strom J_2 , der infolge der Potentialdifferenz E zwischen A und B durch den Strommesser vom Widerstand

W_2 hindurchgeht. So mißt jeder Strommesser die Spannung zwischen seinen Klemmen, vorausgesetzt, daß sein Widerstand konstant ist. In derselben Weise führt man stets die Messung der Spannung zwischen zwei Punkten eines Stromkreises mittels des Voltmeters aus. Der einzige Unterschied zwischen der Richtung eines Spannungs- und eines Strommessers besteht darin, daß, wenn ein

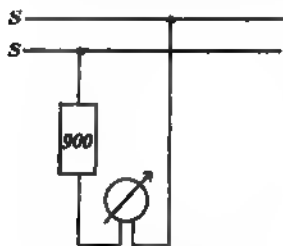


Fig. 15.

Instrument als Spannungsmesser benutzt wird, die Skala direkt diese Potentialdifferenz E in Volt anzeigt. Nach dem OHMSchen Gesetz ist nämlich $J_2 = \frac{E}{W_2}$; W_2 , der Widerstand des Instruments, gegeben, so hört, wie schon oben betont, zu jedem das Instrument durchfließenden Strom J_2 eine gewisse Spannung an den Klemmen. Man kann also die Apparate genau so gut nach Volt wie nach Ampere eichen.

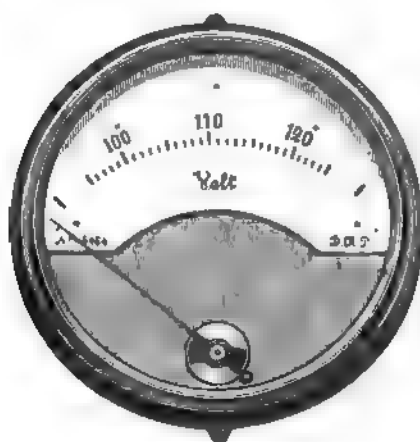


Fig. 16.

Will man höhere Spannungen messen, so muß man entsprechend den Widerstand des Instruments vergrößern oder einen Vorschaltwiderstand benutzen. So möge in Fig. 15 die Spannung zwischen den Sammelschienen SS 100 Volt betragen; der Spannungsmesser mit 100 Ohm Eigenwiderstand zeige aber nur bis 10 Volt. Die Messung ist ohne weiteres zu erledigen, wenn ein Widerstand von 900 Ohm vorgeschaltet wird. Will man für ein bestimmtes Intervall über eine größere Meßgenauigkeit verfügen, so gibt man der Feder einen Vorspann, bzw. man unterdrückt den Nullpunkt (Fig. 16). Ist die zu messende Spannung E und der Widerstand des Voltmeters einschl. Vorschaltwiderstand H' , so ist nach dem JOULEschen Gesetz der

Leistungsverbrauch des Instrumentes $\frac{E^2}{W}$

d. h. man gibt den Spannungsmessern einen großen Widerstand, um einen geringen Energieverbrauch zu erhalten.

Genau so wie bei Starkstrominstrumenten der Nebenschluß oft nicht mit eingebaut ist, verhält es sich mit dem Vorschaltwiderstand der Spannungsmesser. Für

höhere Spannungen von etlichen 100 Volt an werden sie fast stets gesondert geliefert. Durch Vorschalten von größeren und kleineren Widerständen vor das Instrument kann man wie bei den Strommessern verschiedene Meßbereiche herstellen. Als eine Klasse von Spannungsmessern für sich sind die Elektrometer zu betrachten. Das Kapillarelektrometer wird eingehend an anderer Stelle behandelt. Beim Quadrantelektrometer (Fig. 17) wird eine bewegliche metallische Scheibe mittels einer kleinen Batterie, deren anderer Pol geerdet ist, auf ein hohes Potential gebracht. Die zwei Quadrantenpaare werden direkt mit den Punkten A und B verbunden, deren Potentialdifferenz gemessen werden soll. Falls diese Spannung gering ist im Verhältnis zur Spannung der Nadel gegen Erde, so ist der Ausschlag der Nadel direkt proportional dieser Potentialdifferenz AB . Sollen höhere Spannungen gemessen werden, so benutzt man eine andere Schaltung. Auf die Vorsichtsmaßregeln beim Arbeiten mit dem Elektrometer soll hier nicht näher eingegangen werden.¹⁾ Die erstmalige Ein-

¹⁾ HALLWACHS, Wiedem. Ann. 55, 170 (1895).

des Instrumentes ist nicht ganz einfach, von kriechenden Ladungen auf den Ableitungssteile muß man auch frei sein. Als Hauptunterschied von den anderen Methoden muß hervorgehoben werden, daß hier, abgesehen von dem Ausschlag, der Ladung der Quadranten nach dem Ausschlag zu- oder abnimmt, bei guter Isolation kein Dauerstrom entnommen werden kann, während bei den früheren Instrumenten der Ausschlag eine Folge des durch den Apparat fließenden Stromes war. Die Elektrometer sind also in gewissen Fällen vorzüglich zur Messung und Messung von elektromotorischen Kräften geeignet.

Denn da fast kein Strom entnommen werden kann, tritt auch der Ohmsche Spannungsabfall in der Stromquelle selbst fort, und wird außerdem eine große Empfindlichkeit der Stromquelle gegen Störungen in der Stromleitung unschädlich gemacht.

Die zweite Methode, direkt EMK zu messen, ist die Methode der Kompensation, deren Prinzip zuerst von POGGENDORFF angegeben wurde und im folgenden beschrieben wird.

Die Methode besteht: In einem Meßdraht AB (Fig. 2) wird ein Strom von der Stromquelle E durchgeleitet, und es entsteht ein Spannungsgefälle, welches größer sein muß als die zu untersuchende EMK. Zieht man zwischen A und B einen Gleitkontakt C und schaltet diesem eine bekannte EMK entgegen, so bleibt ein in diesen Zweigstromkreis als Nullinstrument eingeschaltetes Galvanometer G stromlos, wenn der Spannungsabfall zwischen A und C gerade der gegengeschalteten EMK gleich ist, die kompensiert.

Man misst zwischen A und B eine etwa durch ein Voltmeter gemessene Spannung e , und sucht sich diejenige e_1 zwischen A und C nach $e : e_1 = AB : AC$, und $e_1 = EMK$. Man kann zunächst für ein Normalelement und dann für die gesuchte EMK eine kompensierende Spannung suchen; die EMK der beiden Elemente verhält sich dann offenbar wie die Drahtlängen, zwischen denen die für sie kommenden Spannungen abgezweigt wurden.

Diese Methode ist aus dem Grunde so wichtig, weil die Eichung von Strom- und Spannungsmessern allgemein hiernach vorgenommen wird. Es sind sehr sinnvolle Apparate gebaut worden, welche es gestatten, in kurzer Zeit die gesuchte EMK mit großer Genauigkeit zu bestimmen. Solche Apparate sind von OTTO BERLIN, HARTMANN & BRAUN-Frankfurt, Dr. FRANKE-Hannover, SIEMENS & BERLIN u. a. auf den Markt gekommen.

Wir beschränken uns hier darauf, die Grundhaltungen an der Hand der einfachsten Schemata zu besprechen, bei denen das Kompensationsverfahren zur Eichung von Meßinstrumenten dient.

Eichung von Meßinstrumenten.

Eichung von Spannungsmessern
1. Eine Batterie wird über einen Widerstand W mit einem Meßdraht verbunden, von dessen Enden der zu messende Spannungsmesser abgezweigt wird. Andererseits wird ein zweiter Stromkreis

in einem Normalelement e , ein Galvanometer G und zwei verschiebbare Punkte C und D des Meßdrahtes gebildet. Ist die Spannung E_{CD} zwischen C und D

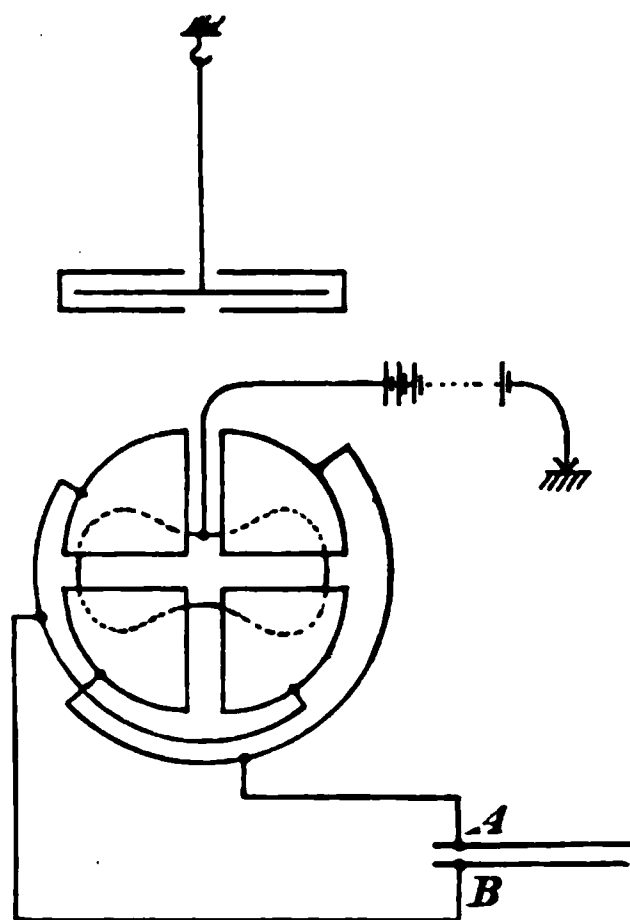


Fig. 17.

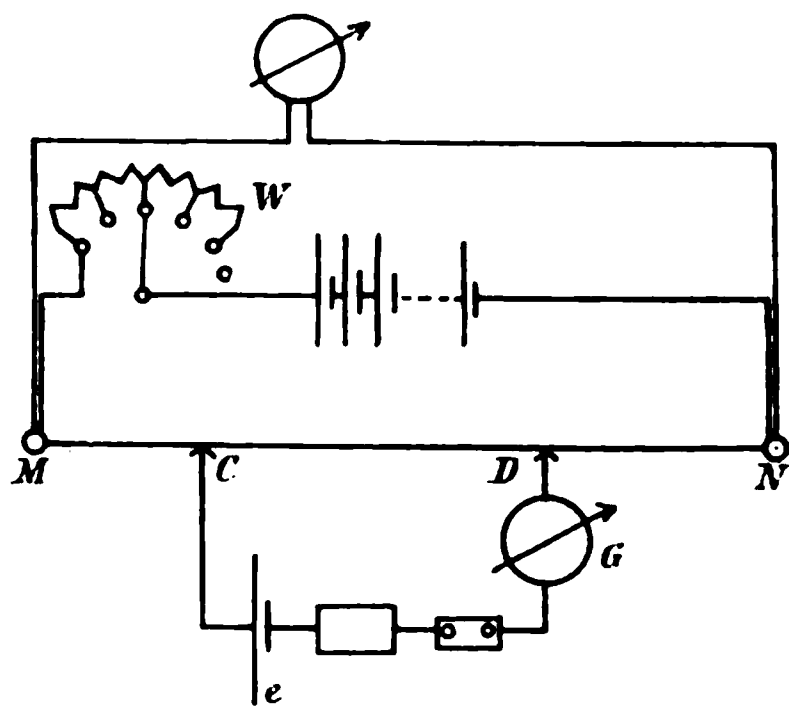


Fig. 18.

gleich der EMK des Elementes ϵ , so fließt durch das Galvanometer G kein Strom. Also $E_{CD} = \epsilon$; nun ist

$$\frac{E_{CD}}{E_{MN}} = \frac{W_{CD}}{W_{MN}} \quad \text{oder} \quad E_{MN} = \epsilon \cdot \frac{W_{MN}}{W_{CD}}.$$

Wenn also ϵ , W_{MN} und W_{CD} bekannt sind, so läßt sich hieraus E_{MN} bestimmen. Durch Variieren von W wird die Spannung E_{MN} geändert und das Instrument geeicht.

Bei allen Messungen mit Normalelementen ist darauf zu achten, daß dieselben nicht überanstrengt werden, weshalb man stets zuerst mit dem in der Fig. 18 angedeuteten Vorschaltwiderstand arbeitet, welcher nachher kurz geschlossen wird.

2. Eichung von Strommessern (Fig. 19). Der Strommesser für J wird mit einem Regulierwiderstand R , einem Element und dem Normalwiderstand W_N in

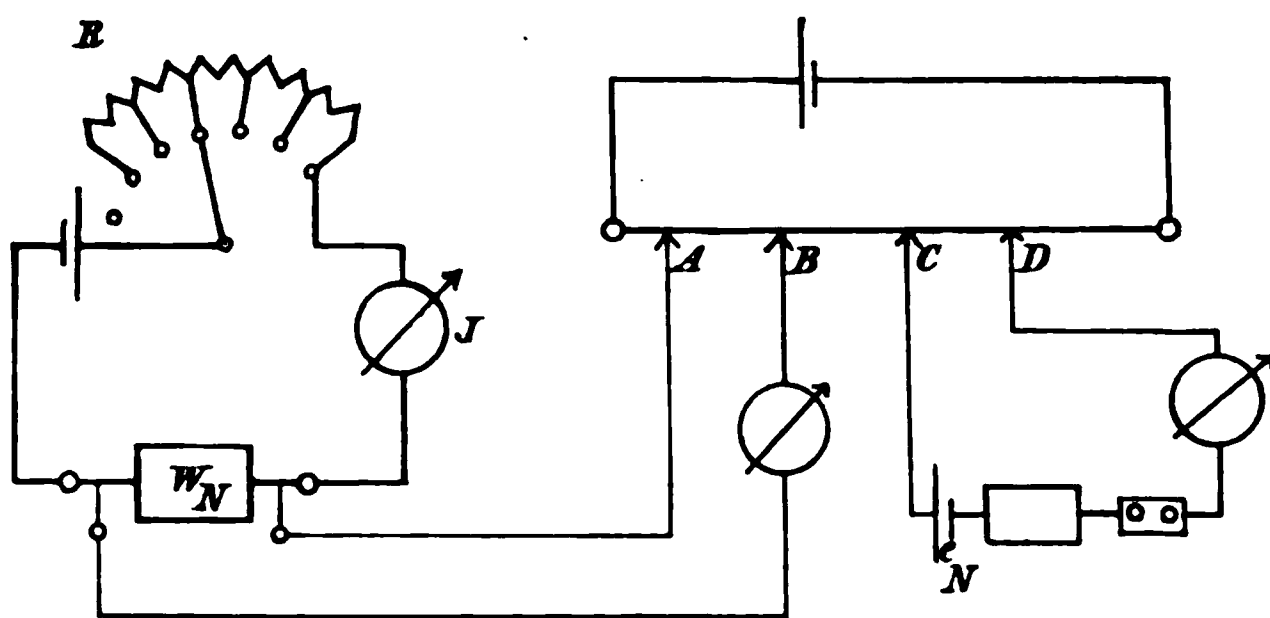


Fig. 19.

einen Stromkreis geschaltet; von den Klemmen des Normalwiderstandes geht man über ein Galvanometer zu zwei Punkten A und B eines Meßdrahtes. Dieser ist in einen anderen Stromkreis eingeschaltet. Wenn man den Schleifkontakt A oder B oder beide so legt, daß der Ausschlag am Galvanometer verschwindet, dann ist $E_N = J \cdot W_N = E_{AB}$; E_N bedeutet hierbei die Spannung am Normalwiderstand, J den durch diesen Stromkreis fließenden Strom; also $J = \frac{E_{AB}}{W_N}$; die

Spannung zwischen AB wird dadurch ermittelt, daß man ein Normalelement von bekannter EMK $= \epsilon_N$ an den Meßdraht anlegt und so lange die Schleifkontakte C und D verschiebt, bis der Ausschlag am Galvanometer verschwindet; da beide

Operationen nacheinander auf demselben Meßdraht ausgeführt werden, dient natürlich hierzu dasselbe Galvanometer; dann ist $E_{CD} = \epsilon_N$, aber

$$\frac{E_{AB}}{E_{CD}} = \frac{W_{AB}}{W_{CD}}$$

oder

$$E_{AB} = \epsilon_N \cdot \frac{W_{AB}}{W_{CD}} = J \cdot W_N,$$

woraus J zu ermitteln ist.

Nach diesem Prinzip kann die Messung geringer Spannungen — etwa unter 2 Volt — erfolgen. In Fig. 20

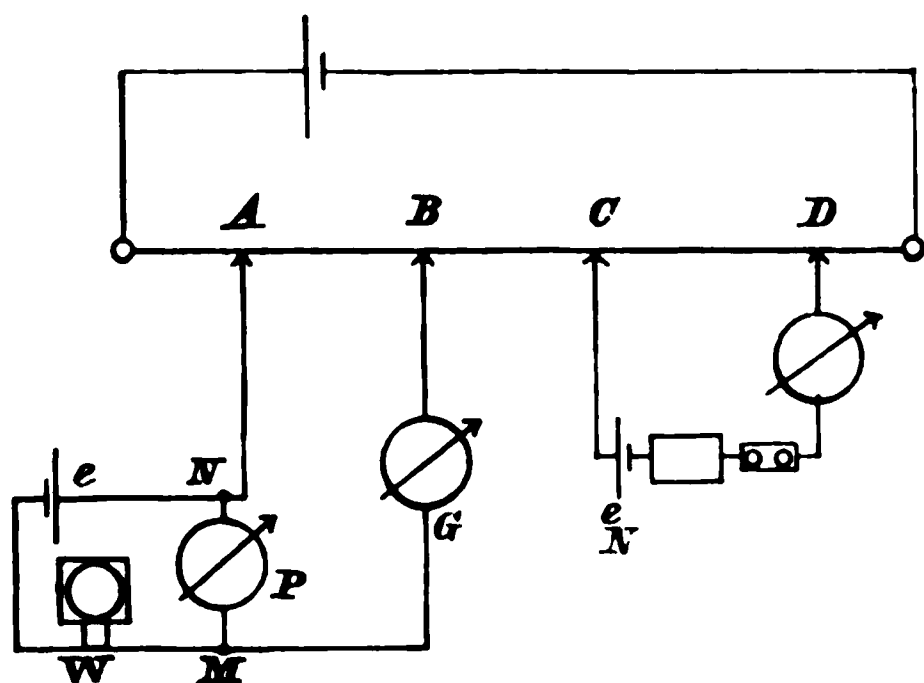


Fig. 20.

bedeutet ϵ eine Hilfs-EMK, W einen in weiten Grenzen variablen Regulierwiderstand, P den zu eichenden Spannungsmesser. Verbinde die Klemmen M und N des Spannungsmessers P unter Zwischenschaltung des Galvanometers G mit

und variere die Stellung der Schleifkontakte A und B so lange, bis Voltmeter G keinen Strom anzeigt; dann ist $E_{MN} = E_{AB}$; die Spannung an A und B wird wie oben mit Hilfe des Normalelementes e_N bestimmt. Eine Änderung von W kann jede beliebige Spannung an den Klemmen M eines Spannungsmessers herstellt und dadurch das Instrument geeicht werden. Bemerken wäre noch, daß bei den meisten technischen Ausführungen anstatt des Meßdrahtes der Meßdraht durch einen Spulenwiderstand ersetzt ist, wozu das Prinzip nichts geändert wird.

f) Messung von Widerständen.

I. Widerstandsmessung von festen Körpern.

Mit der WHEATSTONESchen Brückenkombination (Fig. 21). Man bilde zwei parallele Stromkreise: einmal einen bekannten Widerstand ADB , häufig in Gestalt eines Meßdrahtes, sodann ebenfalls einen bekannten Widerstand x hintereinander. Man verbinde den Punkt C und D durch ein Voltmeter, verschiebe den Schleifkontakt D auf dem Draht AB und ändere den Widerstand AC , bis das Galvanometer in der Brücke zwischen C und D nicht mehr ausschlägt; dann ist C und D auf demselben Potential. Es ist dann auch der Strom in AD gleich dem in DB und der Strom in AC gleich dem Strom in CB , also!

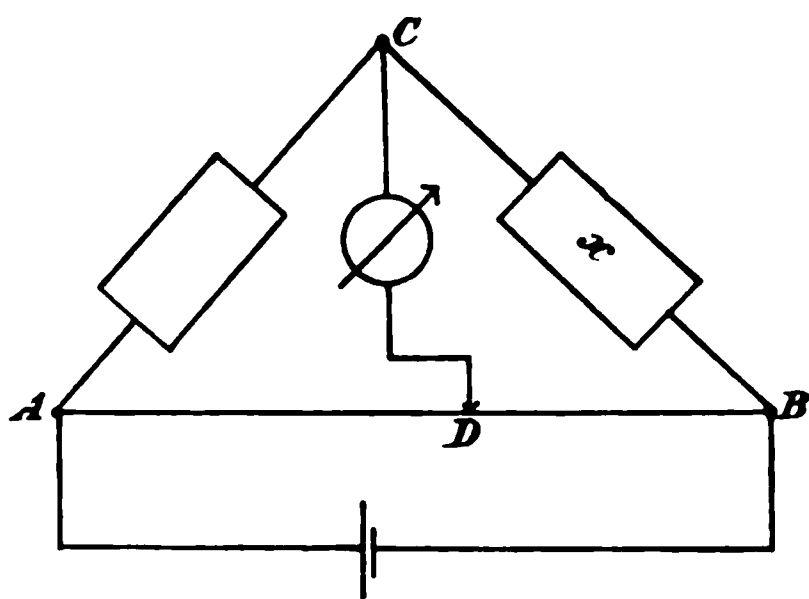


Fig. 21.

Es ist dann auch der Strom in AD gleich dem in DB und der Strom in AC gleich dem Strom in CB , also!

$$\frac{E_{AD}}{E_{DB}} = \frac{W_{AD}}{W_{DB}}; \quad \frac{E_{AC}}{E_{CB}} = \frac{W_{AC}}{W_{CB}}.$$

aber $E_{AD} = E_{AC}$ und $E_{DB} = E_{CB}$, da C und D dasselbe Potential haben; auch $\frac{W_{AD}}{W_{DB}} = \frac{W_{AC}}{W_{CB}}$; da sich ferner in einem homogenen Drahte die Widerstände wie die Längen l verhalten, so ist endlich: $\frac{W_{AC}}{x} = \frac{l_{AD}}{l_{BD}}$.

Nach diesem Prinzip sind auch transportable Instrumente gebaut worden. Eine Batterie in Gestalt von Trockenelementen ist meist in den Apparaten enthalten, der Meßdraht durch zwei Gruppen von Widerständen von je 1, 10, 100 Ohm ersetzt.

Für ganz kleinen Widerständen muß man die Methode wegen des Widerstandes der Zuführungsdrähte modifizieren. Einfacher kommt man hierbei aus, wenn man eine der zwei folgenden Methoden anwendet:

Vergleich mit einem bekannten Widerstand. Man bringt den bekannten und den unbekannten Widerstand in einen Stromkreis und legt einen Voltmeter Spannungsmesser, dessen Widerstand sehr groß sein muß im Vergleich zu untersuchenden Widerständen, einmal an die Klemmen des bekannten, dann an die des unbekannten Widerstandes. Die beiden Widerstände verhält sich wie die an den Klemmen beobachteten Spannungen.

Widerstandsmessung durch Strom- und Spannungsmessung. Man bestimmt durch einen Strommesser die Stromstärke, die durch den fraglichen Widerstand hindurchgeht, und zugleich die Spannung an dessen Klemmen; der Widerstand ist nach dem OHMSchen Gesetze gleich $\frac{\text{Spannung}}{\text{Stromstärke}}$.

Man muß sich versehen, die Übergangswiderstände nicht mit zu messen, weshalb man die Spannung von separaten Klemmen abnimmt; will man z. B. den Ankerwiderstand einer Dynamo messen, so darf man nicht den Spannungsmesser an die Bürsten anlegen, da sonst der Widerstand von Anker plus Bürsten gemessen würde, sondern man muß direkt die Spannung am Kollektor abnehmen.

Die Methoden 2. und 3. eignen sich zu Widerstandsmessungen während des Betriebes, wenn an den betreffenden Stellen keine EMK vorhanden sind.

Bei sämtlichen Widerstandsmessungen ist die Temperatur des zu untersuchenden Körpers zu bestimmen, da der Temperaturkoeffizient der meisten Metalle in der Gegend von $0,4\%$ liegt, bei Temperaturschwankungen von 10° der Widerstand sich also um ca. 4% ändert.

II. Widerstand von Elektrolyten.

Hier lassen sich wegen der durch den Stromdurchgang erzeugten Polarisation der Elektroden die früheren Methoden nicht mehr anwenden. Die Schwierigkeit läßt sich durch eine Abänderung der Brückenmethode aufheben, worauf später näher einzugehen ist.

III. Meßwiderstände.

Um die Möglichkeit zu haben, auf einfache Weise die verschiedensten Widerstände herzustellen, vereinigt man eine größere Anzahl von Vielfachen der Widerstandseinheit zu einem Apparat, der früher allgemein als Rheostat bezeichnet wurde. Die Gruppierung erfolgt in der Regel wie bei einem Gewichtssatz, etwa 1, 2, 2, 5, 10, 20, 20, 50 Ohm usw., so daß jede Zwischenstufe zwischen 1 Ohm und der Summe der Teilwiderstände hergestellt werden kann. Daneben sind auch Dekadenwiderstände gebräuchlich, welche vielfach als Kurbelwiderstände gebaut werden: hier sind z. B. 10×1 Ohm, 10×10 Ohm usw. vorhanden. Letztere Widerstände haben u. a. den Vorteil einfacherer Ablesung.

Als Reichsanstaltwiderstände kommen ferner Widerstände in den Handel, wie sie zuerst von der Reichsanstalt konstruiert wurden und auch auf Wunsch von ihr geprüft werden. Sie sind sehr konstant, von der Temperatur in weiten Grenzen so gut wie unabhängig, zeigen geringe thermoelektrische Kräfte an den Lötstellen und werden wenig oxydiert.

Will man sich selbst Meßwiderstände herstellen, so kann man sie entweder bifilar¹⁾ rollen oder nach FEUSSNER unifilar auf eine dünne Mikanitplatte aufwickeln; letztere Anordnung hat den Vorteil einer besseren Wärmeabfuhr. Als Drahtmaterial hat sich Manganin gut bewährt.

Mehr zu Belastungs- als zu präzisen Meßzwecken wickelt man den Draht zu Spiralen auf und stellt dieselben vertikal, damit die Ventilation eine gute wird.

Eine solidere Ausführung erhält man beim Aufwickeln des Drahtes auf einen mit Rillen versehenen, innen hohlen Porzellanzyylinder, welcher der Ventilation halber ebenfalls senkrecht aufzustellen ist. Wird der Zylinder in ein Wasserbad getaucht, und ist die Wasserzirkulation genügend, so können weit beträchtlichere Energiemengen darin vertilgt werden, ohne daß ein Durchschmelzen des Drahtes zu befürchten wäre. Für noch stärkere Ströme benutzt man Metallbänder und breite Metallbleche, die vielfach mit Quer- oder Längswellung versehen sind.

¹⁾ Bei der bifilaren Wicklung knickt man den isolierten Draht in der Mitte, legt ihn zu einem doppelten Draht zusammen und wickelt ihn mit der Mitte anfangend so auf, daß stets beide Drähte nebeneinander zu liegen kommen.

g) Leistungszeiger und -zähler.

Die elektrische Leistung, welche in irgend einem Apparate, seien es Glühlampen, Akkumulatoren, Elektromotoren, elektrolytische Zellen, verbraucht wird, ist gegeben durch das Produkt: Nutzstrom \times Spannung an den Klemmen des Apparates.

Die Leistung kann auch direkt durch eine einzige Messung, mittels eines sogen. Wattmeters oder Leistungsmessers gemessen werden; diese Instrumente haben sich in der Gleichstromtechnik nicht eingebürgert. Dagegen spielen die von den Leistungszeigern abgeleiteten Apparate, die Zähler der elektrischen Arbeit — oft Wattstundenzähler¹⁾ genannt — eine sehr wichtige Rolle. Auf die verschiedenen Systeme soll hier nicht näher eingegangen werden. Daneben gibt es andere Zähler, sogenannte Amperestunden- oder Coulombzähler¹⁾, welche nicht die entnommene Arbeit sondern nur die Strommenge in Coulomb messen, ähnlich wie die weiter unten zu beschreibenden Coulometer (Voltameter).

6. Die Erzeugung des elektrischen Gleichstromes.²⁾

(Bearbeitet von Dr. G. BRION.)

Zur Erzeugung des elektrischen Stromes kommen im wesentlichen die galvanischen Elemente, die Thermosäulen und die Dynamomaschinen in Betracht. Von den galvanischen Elementen — sowohl den Primärelementen wie den Akkumulatoren — wird an anderer Stelle ausführlicher gesprochen.

Zunächst mögen hier kurz die Thermosäulen behandelt werden, die sich für Ströme von etlichen Ampere und wenigen Volt bewährt haben.

a) Thermosäulen.

Zwei Metallstücke sind mit je einem ihrer Enden zusammengelötet, während die freien Enden auf irgend eine Weise zu einem Stromkreis verbunden werden. Sobald die Lötstelle und die freien Enden, etwa durch Erhitzen der Lötstelle, verschiedene Temperatur besitzen, entsteht eine EMK im Stromkreis, deren Richtung und Größe von den absoluten Temperaturen, den Temperaturdifferenzen der Lötstelle gegen die freien Enden und von der Art der benutzten Metalle selbst abhängig ist. Von den vielen Ausführungen hat sich bis jetzt in Deutsch-

¹⁾ Näheres hierüber: KÖNIGSWERTER: Konstruktion und Prüfung der Elektrizitätszähler, JANECKE, Hannover 1903 und ZACHARIAS: Elektrische Verbrauchsmesser der Neuzeit, KNAPP, Halle 1901.

²⁾ Literatur (von der Spezialfachliteratur soll ganz abgesehen werden):

S. THOMPSON: Die Dynamomaschinen, 2 Bände, 6. Aufl. 1900; breite, leicht faßliche und eingehende Beschreibung.

G. KAPP: Die Dynamomaschinen, 4. Aufl. 1903 und ERHARD: Einführung in die Elektrotechnik, 2. Aufl., Leipzig, BARTH 1903; in beiden Werken ist die Darstellung sehr gedrängt.

Das Gesamtgebiet vom elementar-physikalischen Standpunkte aus behandelt in äußerst klarer Weise GRAETZ: Die Elektrizität und ihre Anwendungen, 11. Aufl. 1904, ebenso in E. COHEN, Elektr. Ströme, Leipzig 1897, HIRZEL.

Aus der großen Masse der in letzter Zeit stark angewachsenen mehr populären Literatur seien genannt:

HOLTZ: Die Schule des Elektrotechnikers, 3 Bände, 1896/1903, Leipzig.

RÜHLMANN: Grundzüge der Elektrotechnik, 2. Aufl. 1901, LEINER, Leipzig.

STÖCKHARDT: Elektrotechnik, 1901, VERT. Leipzig.

SCHMIDT: Experimental-Vorlesungen über Elektrotechnik, KNAPP, Halle.

land die Gölcher-Säule am meisten bewährt (Fig. 22). Die Nickelelektrode (*A*) ist als Brenner ausgebildet. Der elektrische Zusammenhang mit der aus einer

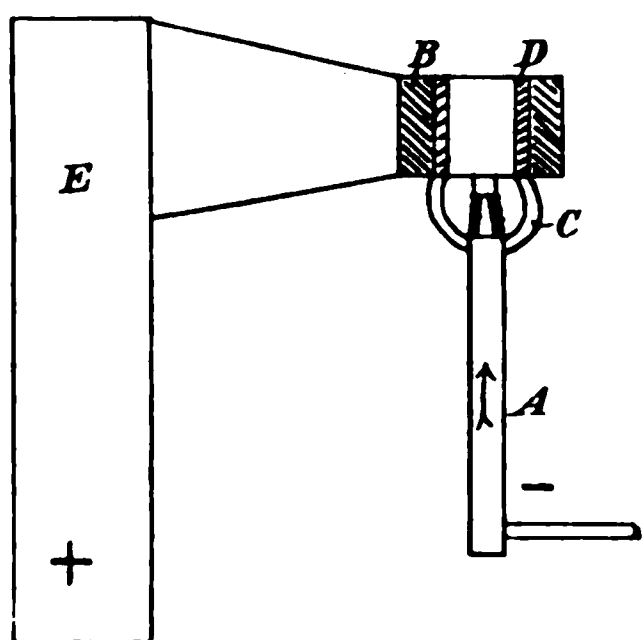


Fig. 22.

Antimonlegierung (*B*) bestehenden anderen Elektrode wird durch Klauen (*C*) und einen gußeisernen Zylinder (*D*) hergestellt.

Die Verbindung mit dem nächsten Element geschieht durch eine Kupferplatte *E*, welche der besseren Abkühlung halber eine sehr große Oberfläche besitzt. Eine größere Anzahl solcher Elemente sind zu einer Thermosäule hintereinander geschaltet. Dabei sind die Brenner in zwei parallelen Reihen angeordnet und erhalten ihr nach BUNSENS Prinzip mit Luft gemischtes Brenngas aus einem gemeinsamen horizontal gestellten Gasrohr. Durch den Brenner wird die an der Flamme befindliche Lötstelle auf eine hohe Temperatur gebracht, während

die zu den Nachbarelementen führenden Teile des Brenners und der Antimonlegierung Zimmertemperatur besitzen. Die erzeugte EMK eines einzelnen Elementes beträgt nur wenige Zentivolt. Eine Säule von 50—60 Elementen gibt also immerhin 2,5—3,0 Volt. Der Hauptvorteil der Thermosäule liegt in ihrer steten Bereitschaft, während die Energieausbeute eine höchst mangelhafte ist, weshalb sie nur für kleine Energiemengen in Frage kommt.

So rechnet man ca. 35 Wattstunden pro Kubikmeter Gas, während bei Dynamos, die von Gasmotoren von wenigen PS angetrieben werden, über 1000 Wattstunden durch dieselbe Gasmenge erzeugt werden.

b) Das Grundprinzip der Dynamomaschinen.

In den meisten Fällen, wo man stärkere Ströme von annähernd konstanter Spannung braucht, werden Dynamomaschinen benutzt, zu deren Wirkungsweisen wir nunmehr übergehen wollen.

Das Grundprinzip ist folgendes: Bewegt sich ein metallischer Leiter von der Länge l cm in einem magnetischen Felde von der Stärke \mathfrak{H} mit der Geschwindigkeit $v \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$, so daß Leiter, Feld- und Bewegungsrichtung rechtwinklig zueinander stehen, so wird im Leiter eine EMK induziert: $E = l \cdot v \cdot \mathfrak{H} \times 10^{-8}$ Volt. Falls der Leiter sich nicht senkrecht zur Ebene bewegt, die durch die Richtung des Leiters und des Feldes gegeben ist, so kommt für die Erzeugung der EMK nur die Geschwindigkeitskomponente senkrecht zu dieser Ebene in Betracht.

Die Richtung der EMK, als welche diejenige des von ihr erzeugten positiven Stromes verstanden ist, hängt von der Bewegungs- und von der Feldrichtung ab, derartig, daß sie umgekehrt wird, wenn eine der beiden Größen das Vorzeichen ändert.

Man kann statt eines einzelnen Leiters eine geschlossene Stromschleife betrachten: das Induktionsgesetz formuliert sich in diesem Falle folgendermaßen:

Die in einem geschlossenen Stromkreis induzierte, momentane EMK ist gleich der Windungszahl N des Stromkreises, multipliziert mit der in der Zeiteinheit erfolgten Änderung $\frac{d\Phi}{dt}$ des von der Schleife umschlossenen Kraftflusses Φ , mathematisch ausgedrückt ist $E = N \cdot \frac{d\Phi}{dt}$. Schaut man in der Richtung des magnetischen Feldes auf die Schleife, so entsteht eine EMK im Sinne des Uhrzeigers, wenn bei der Bewegung eine Verminderung des Kraftflusses, gegen den Sinn des Uhrzeigers, wenn eine Vermehrung des Kraftflusses auftritt. Letztere Darstellung erfordert eine Erklärung des Wortes Kraftfluß. Ein magnetisches Feld

an durch Kraftlinien dargestellt werden; die Stärke \mathfrak{H} des Feldes wird — sobald vom Eisen selbst absehen — an jeder Stelle durch die Anzahl der Kraftlinien pro Quadratcentimeter, die Richtung des Feldes durch die Richtung der Kraftlinien gekennzeichnet. Als Kraftfluß bezeichnet man die Gesamtzahl der durch eine Fläche hindurchgehenden Kraftlinien. Mathematisch ausgedrückt ist der Kraftfluß gleich einer Kraftliniendichte multipliziert mit einer Fläche. Die Einheit der Feldstärke wird durch eine Kraftlinie pro Quadratcentimeter dargestellt.

Beide Anschauungen, sowohl die von der Bewegung von Leitern im Magnetfeld als die von der Änderung des Gesamtkraftflusses, sind gleichwertig und lassen sich vorteilhaft auf die Betrachtung der Vorgänge in Dynamomaschinen anwenden; bald eignet sich die eine, bald die andere Vorstellung besser.

Zur Erzeugung einer großen EMK braucht man also ein starkes Feld, eine große Geschwindigkeit und einen langen Leiter, bzw. eine große Anzahl hintereinander geschalteter Leiter. Um ein Bild von der Größenordnung der dabei in Frage kommenden Dimensionen zu geben sei erwähnt daß \mathfrak{H} in der Gegend von 5000 bis 10000 liegt, während die Horizontalkomponente des Erdmagnetismus rund 0,2 beträgt, die Umfangsgeschwindigkeit bei mittelgroßen Maschinen bis 20 $\frac{\text{m}}{\text{sec}}$, oft sogar mehr, und l , die wirksame Länge des Leiters, zwischen 10 und 50 cm. Bei Dynamos, welche durch Dampfturbinen angetrieben werden, findet man in bezug auf v und l noch erheblich höhere Werte.

Die Anzahl der hintereinander geschalteten Drähte schwankt je nach der erforderlichen Spannung der Größenordnung nach, weshalb nähere Angaben nicht gebracht sind.

Die von dieser EMK erzeugte Stromstärke hängt nach dem Ohmschen Gesetz von der im Kreis herrschenden Gegen-EMK E und dem Gesamtwiderstand R ab:

$$I = \frac{\text{EMK} - E}{R}. \quad \text{Andererseits ist die maximale Stromstärke, welche eine Maschine zu liefern vermag, bedingt durch den Spannungsabfall in der Maschine selbst infolge ihres Ohmschen Widerstandes, durch die Erwärmung des Ankers¹⁾ und das Funken an den Bürsten, wovon später die Rede sein wird.}$$

Die von dieser EMK erzeugte Stromstärke hängt nach dem Ohmschen Gesetz von der im Kreis herrschenden Gegen-EMK E und dem Gesamtwiderstand R ab:

c) Allgemeine Anordnung der Dynamomaschine.

Zur Erzeugung eines starken Magnetfeldes benutzt man ausschließlich Elektromagnete, d. h. Eisenkörper, welche durch eine sie umgebende, stromführende Wicklung zu sehr kräftigen temporären Magneten werden. Um das magnetische Feld möglichst dahin zu konzentrieren, wo man es hin haben will, wo die Ankerdrähte zur Erzeugung der gewünschten EMK sich bewegen, hat man ihm gewisse Formen gegeben. So zeigt Fig. 23 das schematische Bild einer modernen Form, wie sie von vielen Firmen gebaut wird. Hierin bedeuten N und S die Pole

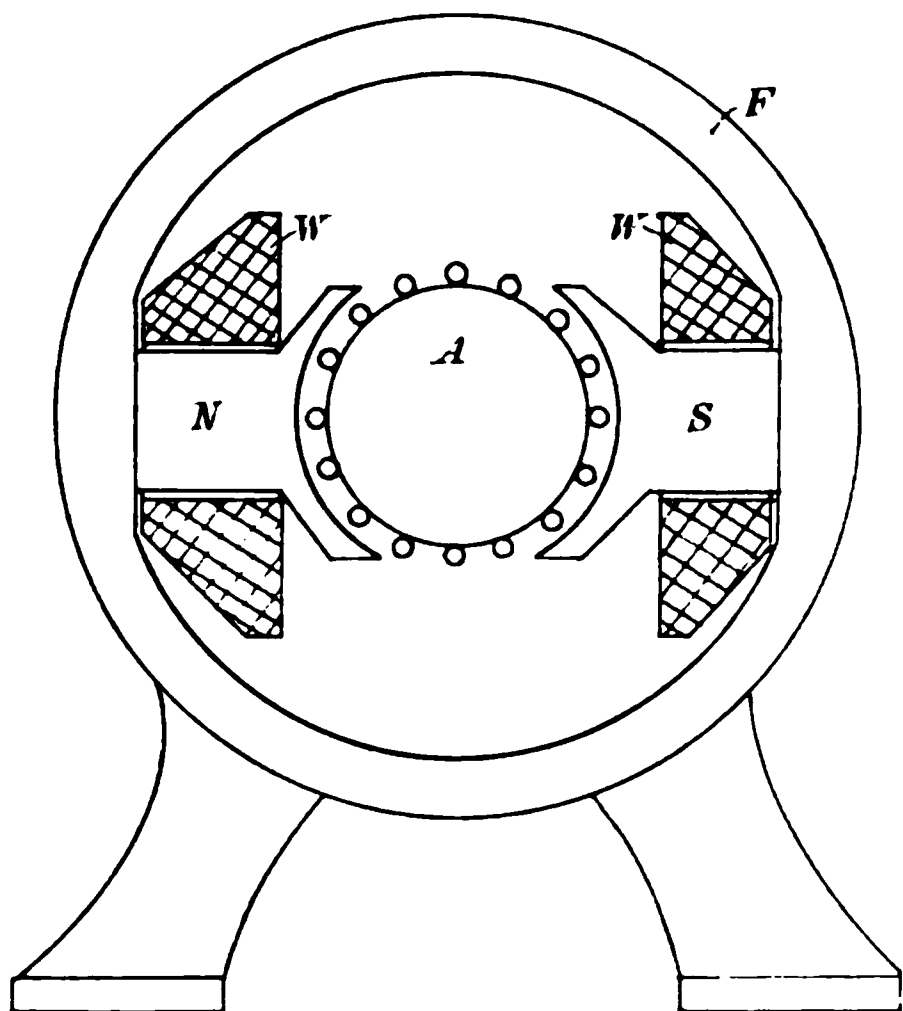


Fig. 23.

¹⁾ Anker ist bei elektrischen Maschinen derjenige Teil, in welchem durch die Einwirkung eines magnetischen Feldes EMK erzeugt werden.

des Feldmagneten, F das ringförmige Joch, W die Erregerwicklung. Die in welchen die EMKK erzeugt werden sollen, sind in irgend welcher Weise an den Anker A befestigt. Derselbe besteht auch aus Eisen, um das magnetische Feld noch mehr zu verstärken. Er ist jedoch nicht massiv sondern aus ringförmigen, zusammengepreßten Blechen gebaut, da in ihm durch Bewegung genau so wie in den Kupferleitern EMKK erzeugt werden; die in massiven Eisenkern entstandenen Ströme hätten eine unzulässige Erwärmung des Ankers und einen ganz unnötigen Energieverlust zur Folge; dadurch daß der Ankerkörper aus Blechen besteht, die voneinander elektrisch isoliert sind, sind die Ströme lokalisiert, und die Erwärmung bleibt gering. Diese im Eisenkern entstehenden Ströme wurden früher oft als Foucault- und werden jetzt als Wirbelströme bezeichnet.

d) Erzeugung der EMK im Anker.

Wir müssen nunmehr untersuchen, auf welche Weise die EMKK erzeugt werden, und betrachten zu diesem Zweck den Ringanker (Fig. 24).

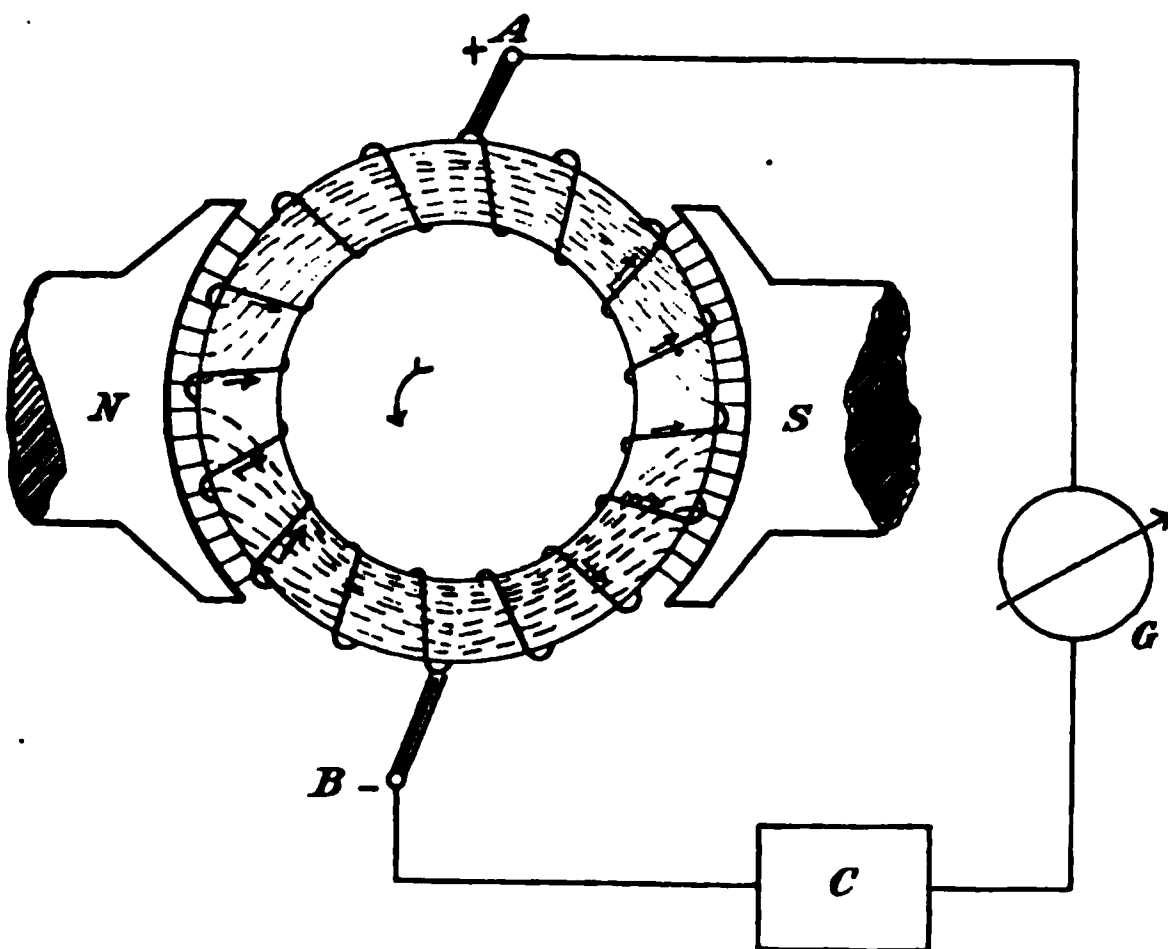


Fig. 24.

besteht aus ringförmigen Blechen, um welche eine in sich geschlossene Spule herumgelegt ist. Der Kraftfluß im Anker sowie in den Spulen selbst ist in der Fig. 24 durch schwache gestrichelte Linien angedeutet.

Nach der Fassung des Induktionsgesetzes sehen wir, daß bei der Bewegung des Ankers in der einen oder anderen Richtung in den Spulen eine EMK induziert wird, welche von unten nach oben gerichtet ist; nur diejenigen, welche ungefähr senkrecht zur Vertikalen der Pole liegen, tragen zur Erzeugung der Gesamt-EMK nicht bei, da in diesen Spulen die momentane Änderung des Kraftflusses Null ist. Wird auf irgend eine Weise bei A und B ein elektrischer Strom hergestellt, und ein äußerer Stromkreis durch Einschalten eines Lastwiderstandes C und eines Strommessers G gebildet (s. Fig. 24 angedeutet), so entsteht ein elektrischer Strom. Wir betrachten denselben Fall wie den in Fig. 24, jedoch parallel geschaltete Elemente I und II (s. Fig. 25), so daß die Spulen links

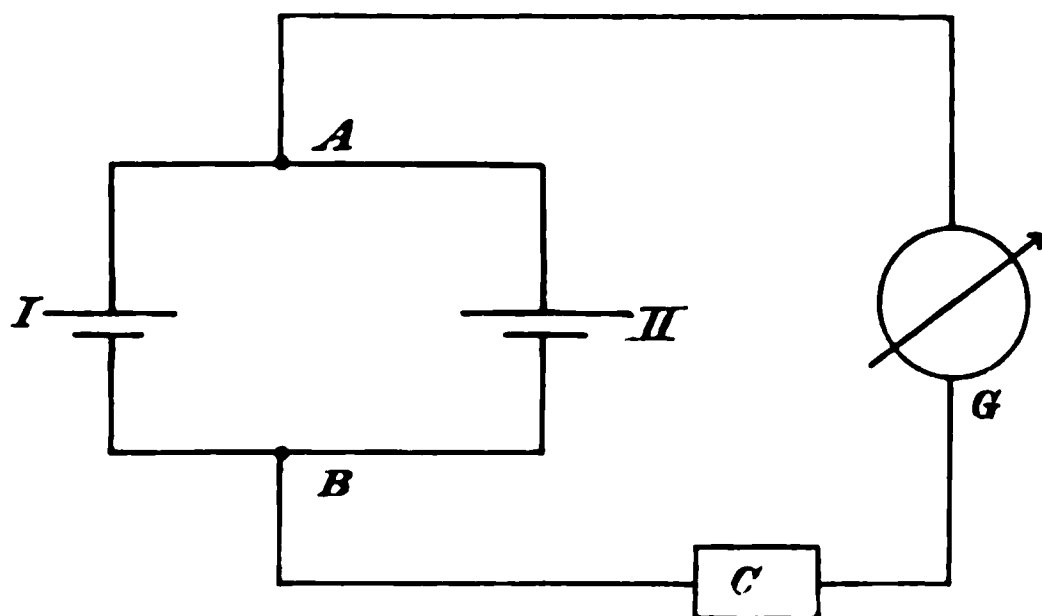


Fig. 25.

Element I , die Spulen rechts das andere Element II repräsentieren. Ist A und B in den Elementen keine andere leitende Verbindung vorhanden,

zwei Elemente kein Strom, solange die beiden Elemente gleiche EMK wird aber der äußere Stromkreis geschlossen, so fließt durch jedes die Gesamtstromes des äußeren Stromkreises.

muß bei der Dynamo die Abnahmestelle AB ihre Lage im Raum un-
verändern, trotz der Bewegung des Ankers. Dies wird durch den
Kommutator oder
Kollektor und die Bürsten
erreicht. Der Kollektor besteht
aus einer Anzahl voneinander
getrennter Kupferlamellen L , die
in einer gußeisernen Büchse zu-
sammengefaßt werden und einen
Ring bilden, welcher auf der
Welle befestigt ist. Von
der Ankerspule (s. Fig. 26) geht
der Draht nach einer solchen
Lamelle, gegen welche die
Bürsten A und B aus Kupfer oder Kohle schleifen; letztere vermitteln den
Strom-
abgang in den äußeren Stromkreis.

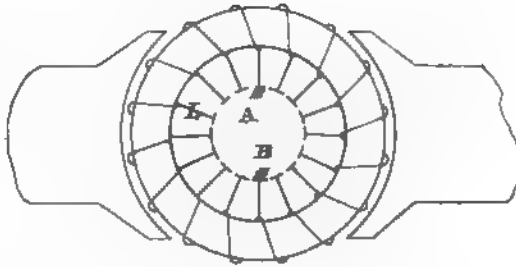


Fig. 26.

dem Trommelanker von v. HEFNER-ALTENECK (Fig. 27) befinden sich
Ankerdrähte nur auf der äußeren Peripherie des Ankers. Dreht sich hierbei
er in der Pfeilrichtung, so entsteht in den Ankerdrähten auf der rechten
Seite (Fig. 27) eine EMK, welche von
hinten nach vorn gerichtet ist; in der Figur
dargestellt durch einen Punkt im Zentrum
des rotierten Drahtes bezeichnet; in
der linken auf der linken Seite, dem
Gegensatz, wird eine EMK in
gesetzter Richtung induziert, was
in eingezeichnetes Kreuz ange-
zeigt. In den Drähten, die momentan
senkrecht zur Verbindungslinie

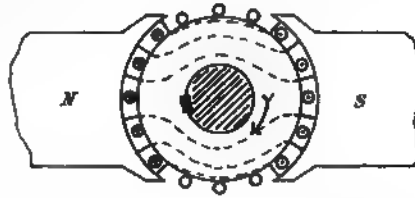


Fig. 27

senkrecht stehen, wird, weil hier die Bewegungsrichtung mit der Feldrichtung zu-
fällt, keine nennenswerte EMK erzeugt. Die Hauptschwierigkeit besteht
diese EMKK zu sammeln, so daß man in dem äußeren Stromkreis eine
von einigermaßen gleich-
er Stärke erhält, was
man so wie beim Ring-
anker durch den Kollektor er-
reicht. Hier fallen jedoch die
Ankerdrähte wesentlich kom-
plexer aus, und hierauf soll nur
kurz eingegangen werden. Die mo-
torischen Maschinen wickelt man
ausschließlich als Trom-
melanker. Die Drähte befinden
sich in zwei Lagen auf dem
Anker und sind der besseren

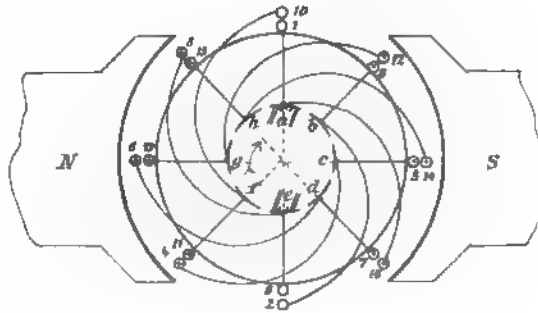


Fig. 28.

halber in der Figur nummeriert. Vom Kollektorsegment a geht eine
Verbindungs-
linie nach Draht 1, auf der hinteren Stirnfläche ist 1 mit 2 verbunden,
in der vorderen ist 2 mit Segment b verbunden; von b geht weiter eine Draht-
leitung nach 3, auf der hinteren Stirnfläche ist 3 mit 4 verbunden usw. Auch
auf der vorderen Seite wird eine geschlossene Wicklung und kommen auf den Anfangs-

Abz. 1 zurück. Legen wir die Bürsten an die Kollektorsegmente a und c an, so geht der eine Zweigstrom von a über 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8 nach c , der andere über 16, 15, 14, 13, 12, 11, 10, 9 ebenfalls von a nach c ; wie ersichtlich addieren sich in den zwei Stromkreisen die einzelnen EMKK, so daß bei a ein $+$ Pol, bei c ein $-$ Pol entsteht.

e) Mehrpolige Maschinen.

Für größere Leistungen werden die Maschinen mehrpolig gebaut; am Prinzip wird hierbei wenig geändert; wesentlich anders fällt nur die Ankerwicklung aus; je nach der Wicklung addieren sich nämlich die EMKK, wodurch man größere Spannungen erhält, oder die Ankerdrähte liegen teilweise parallel zueinander, wodurch man größere Ströme aus der Maschine entnehmen kann. Auf die einzelnen Systeme soll hier nicht näher eingegangen werden.

f) Spannungsschwankungen.

Auf einen Punkt ist aber aufmerksam zu machen: trotz gleichmäßiger Wicklung und Winkelgeschwindigkeit erhält man nie eine ganz konstante Spannung; dieselbe pulsiert etwas auf und ab; die Größe der Ungleichförmigkeit hängt von der Anzahl der Ankerspulen und der Kollektorlamellen ab; immerhin liegt bei den meisten Maschinen die Größe der Schwankung weit unter 1% der Gesamtspannung; für elektrolytische Maschinen von sehr geringer Spannung sind naturgemäß die Schwankungen verhältnismäßig größer.

g) Entstehung des Magnetfeldes.

In der Anfangszeit des Dynamobaues benutzte man zur Erzeugung des Magnetfeldes permanente Magnete oder schickte in die Erregerwicklung den Strom einer magnetisch-elektrischen Maschine. Es ist das Verdienst von WERNER v. SIEMENS, gezeigt zu haben, daß die Maschinen selbst ihren Erregerstrom liefern können, dank dem Umstand, daß immer etwas Magnetismus im Eisen vorhanden ist. Hier soll nur die Nebenschlußmaschine behandelt werden, da sie allein bei elektrolytischen

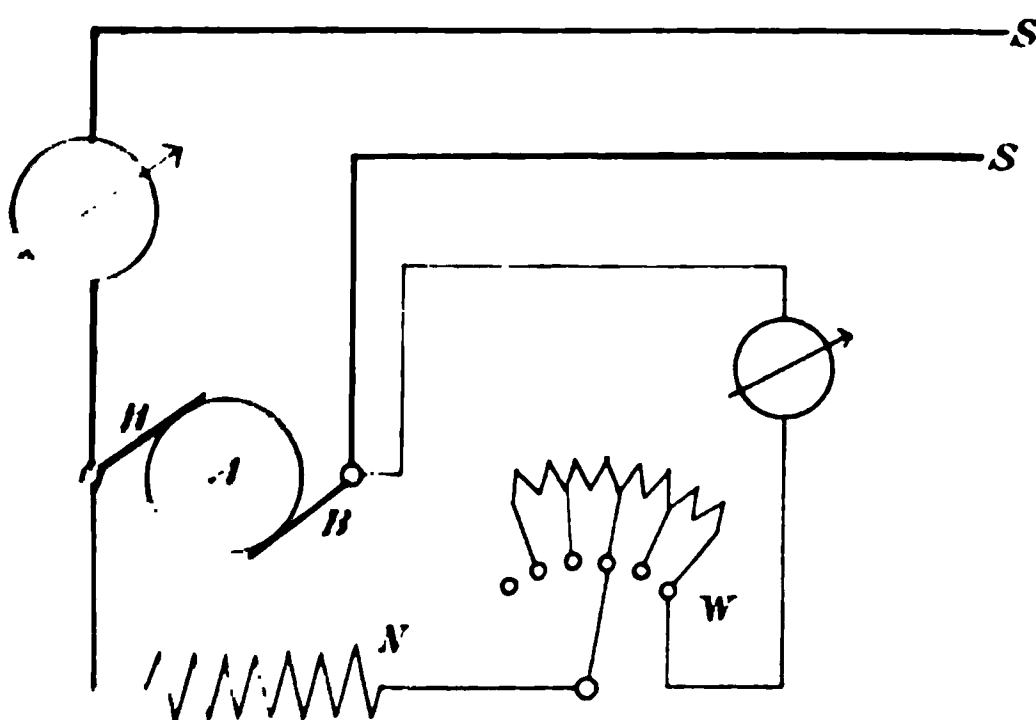


Fig. 29.

Arbeiten in Frage kommt. Bei diesem Maschinentypus besteht die Erregung aus vielen Windungen dünnen Drahtes, welche direkt von den Bürsten abgezweigt sind.

Wird die Maschine gedreht, so entsteht infolge des remanenten Magnetismus eine geringe EMK, welche auf die Erregerwicklung wirkend, einen Strom hervorruft, der den ursprünglichen Magnetismus zu verstärken sucht, falls die Maschine in Ordnung ist. Infolge dieses stärkeren Magnetismus wird die EMK größer, daher der Erregerstrom größer usw., die EMK

steigt infolgedessen bis zu einem Grenzwert, der gegeben ist durch den Widerstand der Erregerwicklung und die Größe des Magnetismus, den die Maschine überhaupt erzeugen kann.

Die folgenden Figuren sollen die Sache erläutern. In Fig. 29 ist eine Nebenschlußmaschine schematisch dargestellt:

A bedeutet die Dynamo mit dem Kollektor,
 BB sind die Bürsten,

S die Sammelschienen, von denen aus der Strom in den Nutzstromkreis abgenommen wird,

N ist die Erregerwicklung, welche von den Bürsten abgezweigt ist, also im Nebenschluß zum äußeren Stromkreis liegt,

W ist der variable Vorschaltwiderstand im Nebenschluß und der Widerstand des Nebenschlusses selbst.

Wenn die Maschine läuft, entsteht in den Ankerdrähten infolge des remanenten Magnetismus eine, wenn auch geringe, EMK. Ist der Nebenschlußkreis geschlossen, so ist es in jedem Falle möglich, die nebenbei skizziert sind (Fig. 30 und 31). Die Bedeutung und die Ver-

änderung des Nebenschlusses mit dem Ankerstrom sollen in beiden Fällen dieselben sein; dagegen soll die remanente Magnetisierung entgegengesetzte sein. Die in den beiden Fällen erzeugten EMK sind in Fig. 30 an der ersten einen $+$ Pol, an der zweiten einen $-$ Pol herum. In Fig. 31 ist die Polung umgekehrte. Fließt die Erregerwicklung so wird er in beiden vorhandenen Polarität sein.

Man kann sich also durch irgend eine Vorrichtung die Maschine magnetisch polarisiert, so wird sie elektrisch unpolarisiert.

Dies ist aber in den meisten Fällen wegen der ungenügenden Ladung der Akkumulatoren, der angeschalteten Instrumente, der Zellen usw. sehr unpraktisch.

Bei Maschinen für Stromstärken kann man sich durch Umtausch der Bürsten an den Verbrauchsstellen. Es bleibt dagegen bei diesen Maschinen nichts weiter zu tun, als sie wieder frisch zu laden. Zu diesem Zweck werden sämtliche Bürsten vom Anker abgezweigt und schickt von außen einen Strom von ähnlicher Art, wie sie die Maschine im Betrieb liefert, in den Anker hinein, man muß sich aber vergewissern, daß hier der Magnetismus im richtigen Sinne wieder erzeugt wird. Man kann am besten mittels einer Magnetnadel erkennen, die man vor einen Pol der Maschine hält, oder auch eines polarisierten Strommessers.

Man sei noch bemerkt, daß für den am häufigsten vorkommenden Fall, wo die Maschine parallel auf ein Netz arbeiten, der Nebenschluß zweckmäßig vom Netz

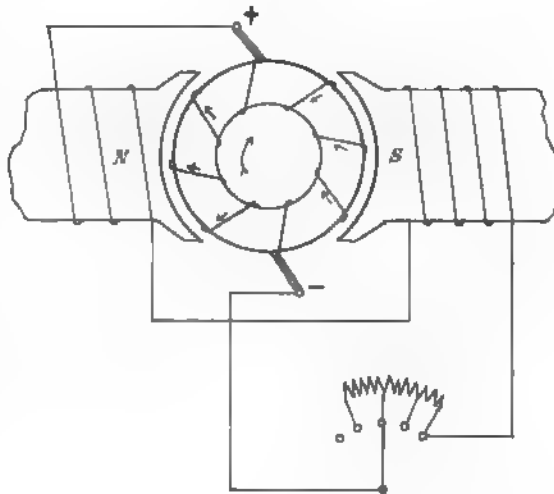


Fig. 30.

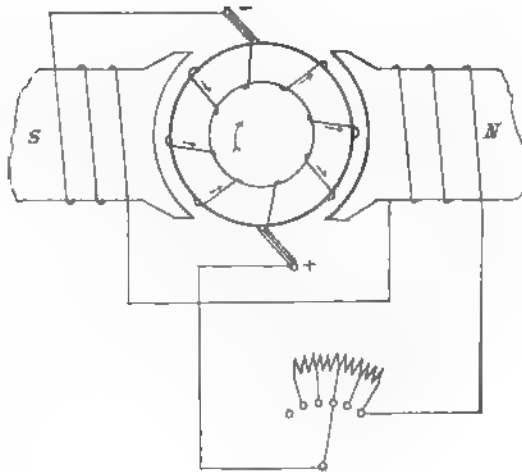


Fig. 31.

und nicht von der Maschine abgezweigt wird (Fig. 32), hierdurch ist die Umpolarisierung so gut wie ausgeschlossen.

Es ist aus der Skizze (Fig. 30 u. 31) leicht zu ersehen, daß, wenn die Bewegungsrichtung oder die Verbindung des Nebenschlusses mit den Bürsten umgekehrt wird, die Maschine sich nicht selbst erregen kann, da alsdann der Strom

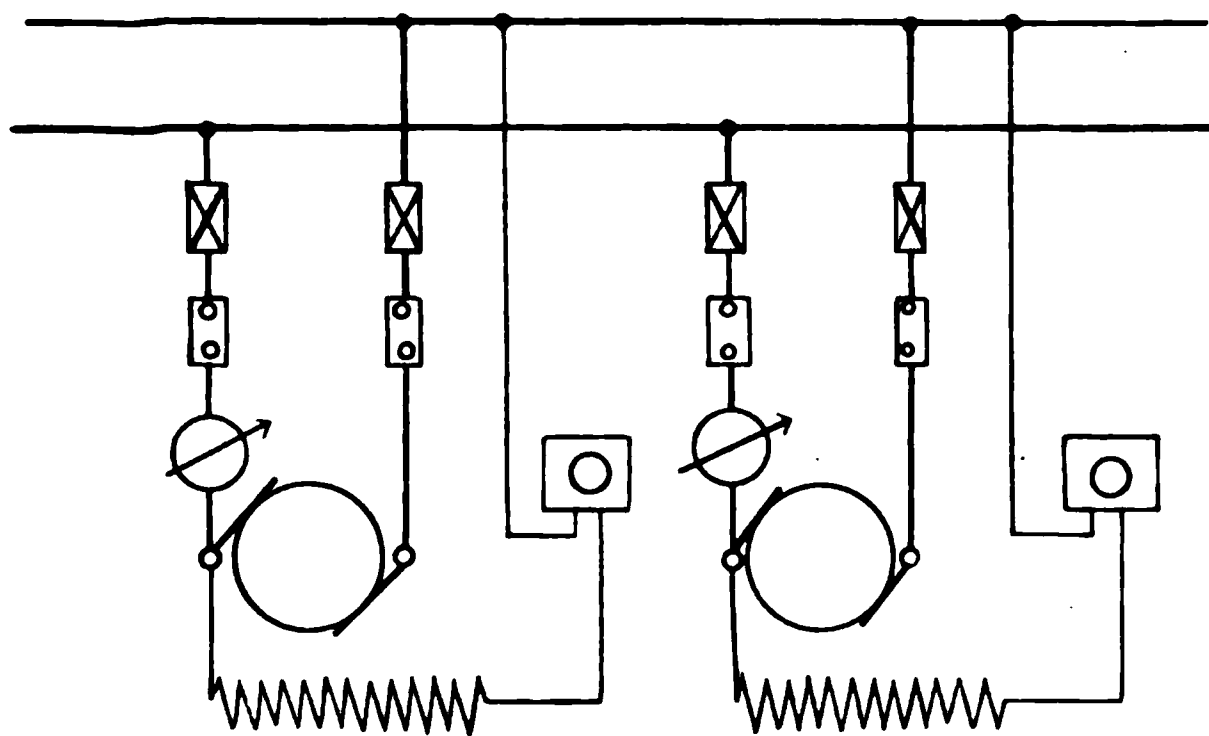


Fig. 32.

im Nebenschluß den permanenten Magnetismus nicht unterstützt, sondern ihm entgegenarbeitet; jedoch die Bewegungsrichtung der Dynamo allgemein gegeben, die Drahtverbindung von der Dynamofabrik hergestellt werden, sind diese Punkte im allgemeinen ein für allemal bestimmt.

Als allgemeine Regel ist noch festzuhalten, daß der Nebenschluß

nach Möglichkeit stets geschlossen bleiben soll, da die im Feldmagneten einer größeren Dynamo aufgespeicherte magnetische Energie sehr groß ist; bei plötzlicher Unterbrechung des Stromkreises wird dieselbe frei und macht sich in der unangenehmsten Weise durch Verbrennen der Kontaktstellen, Durchschlagen der Wicklung, heftige Schläge und Brandwunden bemerkbar.

h) Wirkung des Ankerstromes.

Der Vorschaltwiderstand W im Nebenschluß dient dazu, den Erregerstrom und hiermit auch die Spannung an den Klemmen der Maschine innerhalb gewisser Grenzen zu regulieren. Liefert nämlich die Maschine Strom von der Stärke J , so wird im Anker ein Spannungsabfall $(J + i)W_a$ eintreten, wo W_a der Widerstand im Anker und i der Nebenschlußstrom ist. Es wird also die Spannung

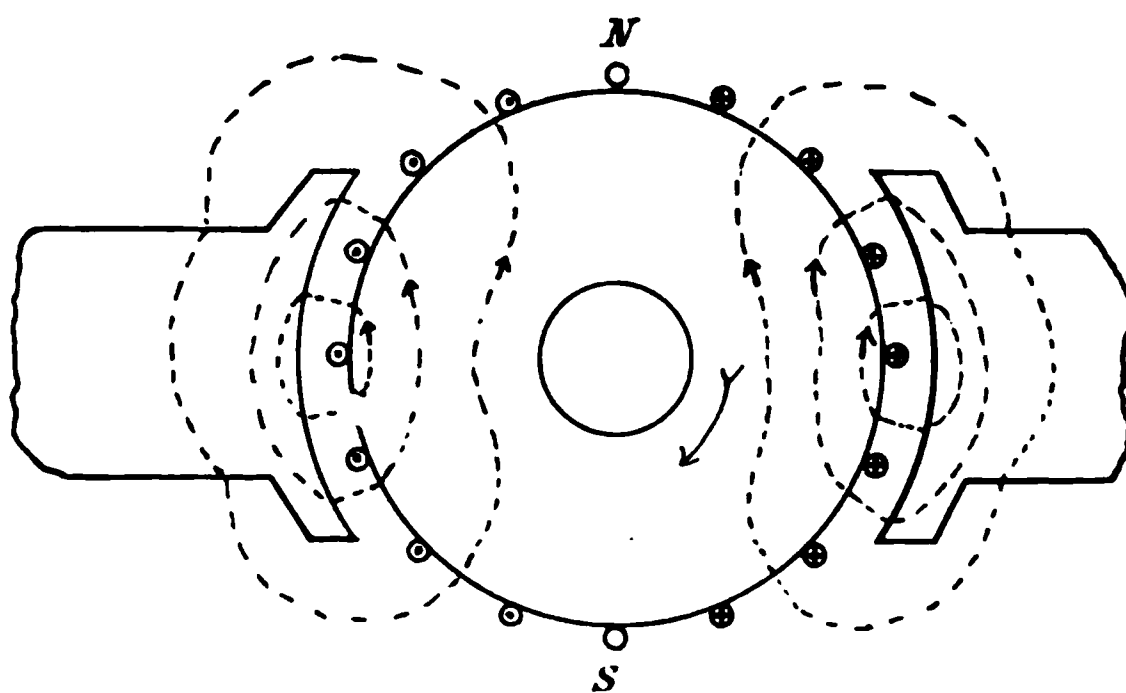


Fig. 33.

gleich sein der erzeugten EMK minus $(J + i)W_a$; um diesen Spannungsabfall zu machen, muß man den Vorschaltwiderstand W verkleinern; dadurch wird ferner der Magnetismus und die EMK größer.¹⁾

Der Strom im Anker hat aber noch eine andere Folge: er wirkt genau so magnetisierend wie der Erregerstrom, nur steht das Feld, welches er zu erzeugen sucht, ungenau senkrecht auf dem ursprünglichen Felde (s. Fig. 33). Das wirklich auftretende Feld ist die Resultierende beider, es erscheint deshalb verzerrt: eine Folge hiervon würde Funkenbildung

¹⁾ Je größer der Ankerstrom, um so größer ist der Spannungsabfall; um so größer infolgedessen der Strom i , bzw. um so kleiner der Vorschaltwiderstand W genommen werden, damit die Klemmenspannung dieselbe bleibt wie bei Leerlauf.

lektor sein, wenn die Bürsten an derselben Stelle verblieben wie bei f. Man ist gezwungen, sie in der Bewegungsrichtung etwas zu verschieben, wenn eine weitere Verminderung der EMK eintritt. Bei modernen Maschinen beträgt der Winkel sehr klein und durch einen Strich an der Bürstenbrille markiert; in anderen Fällen befindet sich eine besondere Vorrichtung, um die sogenannte Ankerreaktion aufzuheben.

i) Verluste in den Dynamomaschinen.

Wie bei jeder anderen Maschine wird ein Teil der dem Generator zugeführten Energie in der Dynamo selbst vernichtet. Die Verluste bestehen aus mechanischer Reibung, Joulescher Wärme und magnetischer Arbeit. Reibungsverluste entstehen durch die Bewegung der Zapfen in den Lagern, durch die Reibung der laufenden Bürsten gegen den Kollektor und durch die Reibung der mitgerissenen Ankerbleche. Die magnetischen Verluste haben ihren Hauptgrund darin, daß eine gewisse Energiemenge verbraucht wird, um die Ankerbleche umzumagnetisieren. Die Joulesche Wärme ist eine Folge des Ohmschen Widerstandes der Erregerwicklung und des Ankerwiderstandes und ist in der Zeiteinheit gleich $i^2 W + (i + J)^2 W_a$. Als Wirkungsgrad, d. h. als Verhältnis der von der Dynamo abgegebenen zur aufgenommenen Energie, rechnet man bei Vollast für Maschinen von etlichen PS rund 80%, bei solchen von 100 bis 200 PS rund 90%, bei solchen von 500 PS bis gegen 95% rechnen. Bei geringer Belastung sinkt der Wirkungsgrad etwas wie bei allen anderen Maschinen. Als Folge dieser Verluste erwärmt sich die Dynamo im Betrieb; die zulässige Temperaturzunahme über die Temperatur des umgebenden Raumes beträgt nach den Normen für die Verwertung und Prüfung von elektrischen Maschinen und Motoren (herausgegeben vom Verband Deutscher Elektrotechniker) im allgemeinen 50°. Sie ist bei größeren Maschinen oft erheblich geringer. Bei dynamischen Maschinen mit starken Stromabnehmern wird die Kollektortemperatur auf 60° Übertemperatur steigen.

k) Schalttafeln.

konstatieren zu können, mit welcher Stromstärke die Maschine läuft, ob die Einstellung richtig ist, um die nötigen Schaltungen vorzunehmen usw., benutzt

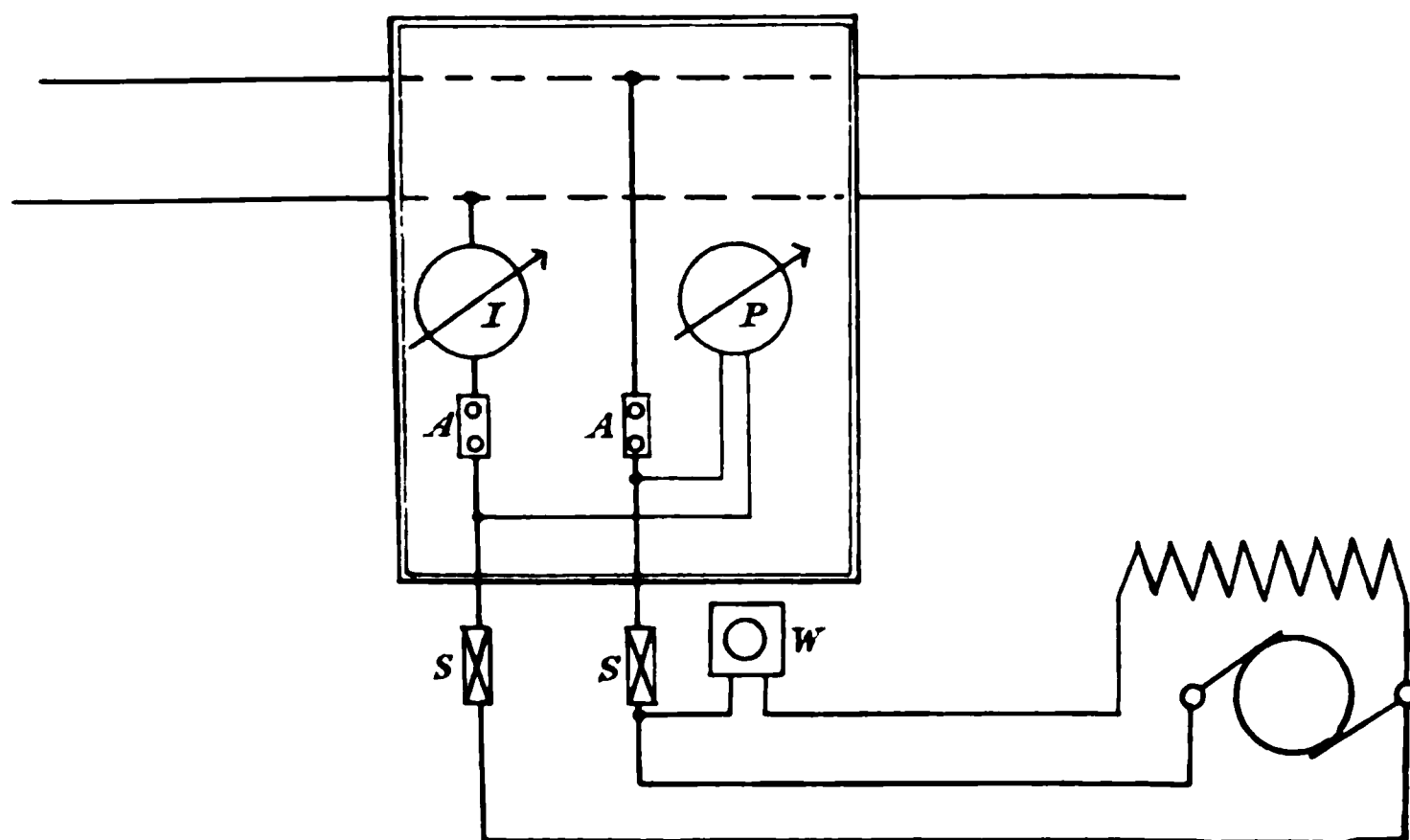


Fig. 34.

Zwischenglied zwischen Dynamo und Abnehmer in Form einer Schalt-
 rauf noch **verschiedene** andere Apparate, z. B. der Nebenschlußregulator
Sicherungen, **Platz** finden. Fig. 34 gibt die einfachste Form einer Schalt-

tafel, welche zweckmäßig aus Schiefer oder noch besser aus Marmor besteht, falls keine chemischen Bedenken dagegen sprechen. Der Rahmen ist in der Figur durch Doppelstriche angedeutet, um anzugeben, daß die Sicherungen *SS* und der Nebenschlußregulator *W* besser unten, die Sicherungen sogar hinter der Schalttafel angeordnet werden. Zwei einpolige Schalter *AA* erlauben, jeden Pol einzeln auszuschalten, die Sicherungen haben den Zweck, ein ungehöriges Anwachsen des Stromes zu verhindern und Leitungen und Maschinen hiervor zu schützen, indem sie bei übernormalem Strom durchschmelzen und dadurch den Stromkreis unterbrechen. *P* ist das Voltmeter und *I* das Amperemeter. Meistens gehen von der Schalttafel die Leitungen nach den Hauptverbrauchsstellen ab; dieselben erhalten besondere Schalter und Sicherungen.

1) Verhalten der Dynamomaschine im Betrieb.

Treten Funken zwischen Kollektor und den Bürsten auf, so sind die Gründe hierfür sehr verschieden. Es kann die Bürstenstellung falsch sein, oder ein zu starker Strom die Maschine durchfließen; letzteres ist durch die Angaben des Firmenschildes zu revidieren. Besteht ein elektrischer Schluß zwischen zwei Spulen im Anker, so feuert ebenfalls der Kollektor, und außerdem nimmt der Anker eine ganz unzulässige Temperatur an, was schon am Brandgeruch der Isolation bemerkbar ist. Auch ein Drahtbruch zwischen Anker und Kollektor hat starke Funken zur Folge. Steht die Isolation am Kollektor vor, oder läuft er unrund, so muß er von sachkundiger Hand abgedreht werden; ist er infolge von Einfettung oder von Schwitzen der Isolation verschmutzt, so hilft oft ein Abschleifen mit Glaspapier oder Carborundum. Ist die Drehrichtung verkehrt, so verbiegen sich die Kupferbürsten. Auch ihr Druck auf den Kollektor soll sich innerhalb gewisser Grenzen bewegen. Ist der Druck zu gering, so geraten die Bürsten leicht in Schwingungen, der Kontakt wird schlecht, und es treten Funken auf; ist er zu stark, so ist die Reibung groß, und Bürsten und Kollektor nutzen sich rasch ab.

Gibt die Maschine keine Spannung, bzw. in der falschen Richtung, so ist sie zunächst auf Ummagnetisierung zu untersuchen; auch kann die Nebenschlußspule unterbrochen sein, was durch Auflegen einer gewissen Spannung an den Nebenschluß und durch Einschalten eines Strommessers erkannt wird. Falls die Maschine an Akkumulatoren arbeitet, ist zu beachten, daß nicht die Akkumulatoren die Dynamo als Motor antreiben; ist nämlich die EMK der Stromquelle geringer als die der Akkumulatoren, so kehrt sich der Strom um, es geben die Akkumulatoren Strom in die Dynamo zurück und treiben sie nunmehr als Motor an, was früher oft vorgekommen ist. Der wirksamste Schutz hiergegen ist die Einschaltung eines Minimalausschalters in den Stromkreis, der dahin wirkt, daß der Strom unterbrochen wird, sobald er unter eine gewisse Größe sinkt, bzw. umgekehrt wird.

m) Wahl der Dynamomaschine.

Ist die Zahl von elektrolytischen Zellen gegeben, welche eine bestimmte Stromstärke und Spannung erfordern, so sind zwei extreme Fälle möglich; entweder man schaltet alle parallel oder alle hintereinander; im ersten Fall, welche z. B. bei galvanoplastischen Anlagen vorkommt, braucht man eine Dynamo für ganz geringe Spannung und sehr große Stromstärke: die Maschinen arbeiten mit geringerem Wirkungsgrad, sind sehr teuer, und die Kosten für das Leitungskupfer sehr hoch. Schaltet man alle Zellen hintereinander, so ist die Spannung am höchsten und die Stromstärke am geringsten. Da es jedoch meist unmöglich ist, eine hohe Isolation der Anlage aufrecht zu erhalten, schon wegen der niedergeschlagenen Salze, Feuchtigkeit usw., so sind Erdschlüsse und auch Kurzschlüsse kaum zu vermeiden, was bei größerer Spannung eine direkte stete Betriebsgefahr bildet.

am einfachsten erscheint es, einen Mittelweg einzuschlagen, einige unter sich parallel geschaltete, kürzere Bäderreihen anzuwenden und eine Maschine mit einer Gesamtspannung von 100—200 Volt zu nehmen.

Da bei den meisten elektrochemischen Betrieben eine Unterbrechung mit großen Verlusten verbunden ist, so muß man für passende Reserven sorgen.

Hier und da werden Reserveanker, als der empfindlichste Teil der Anlage, in unmittelbarer Nähe der Maschinen aufgestellt, so daß bei Defekten in kürzester Zeit Abhilfe geschaffen werden kann. In der Regel jedoch ist eine komplette Dynamo mit Antriebsmaschine vorgesehen. Man wird die erforderliche Leistung in mehrere gleiche Teile zerlegen und die Zahl der Maschinen um eins größer wählen, z. B. bei einer 800 PS Anlage drei Maschinen à 400 PS aufstellen. Eine allgemeine schematische Lösung läßt sich allerdings kaum geben. Als Regel gilt nur, daß man nicht zu viele kleine Maschinen aufstellt, da die größeren Maschinen stets billiger arbeiten.

7. Kosten der von Dynamomaschinen gelieferten elektrischen Arbeit.¹⁾

Die Kosten der elektrischen Arbeit hängen, wie oben gezeigt, in erheblichem Grade von der Größe der betriebenen Maschinen ab und sind um so geringer, je mehr die letztere und damit der Umfang des Betriebes gesteigert ist. Vor allem aber werden die Kosten der elektrischen Arbeit von denen der mechanischen Arbeit bestimmt, durch welche sie erzeugt wird. Es kommen hier drei Kraftquellen in Frage:

1. Die Kraft strömenden Wassers, welche auf Turbinen gelenkt wird und durch diese die oft unmittelbar auf die Turbinenachse montierte Dynamomaschine antreibt.²⁾

2. Die Dampfkraft, welche, durch Verbrennung von Kohlen unter dem Dampfessel erzeugt, mittels Dampfmaschinen oder Dampfturbinen Dynamomaschinen antreibt.

3. Die Kraft explodierender Gase, z. B. der aus Hochöfen entweichenden Gichtgase oder der Abgase der Kokereien von Eisenwerken oder Zementfabriken, welche durch ihre Explosion Gasmotoren antreiben und Dynamomaschinen durch diese bewegen.

Die Anlage- und Betriebskosten für die Erzeugung elektrischer Energie auf diesen drei Wegen sind im Jahre 1900 von O. v. MILLER³⁾ sehr umsichtig berechnet worden. Er machte dabei die Voraussetzung, daß die gedachte Anlage 6000 Pferdekärken liefern solle, und diese am Ort der Erzeugung in elektrische Energie, d. h. 100 Kilowatt, umgewandelt werden. Es ergaben sich am Schaltbrett der Kraftanlage:

Für Wasserkraft	Für Dampfkraft	Für Gichtgase
Turbinen zu je 1200 PS und 1 Reserveturbine zu 1200 PS	4 Dampfmaschinen zu je 1500 PS und 1 Reservemaschine zu 1500 PS	6 Gichtgasmotoren zu je 1000 PS und 1 Reservemotor zu je 1000 PS
Die Anlagekosten in Mark für 1 Kilowatt.		
467	517	545

Die Betriebskosten bei jährlich 320 Betriebstagen zu 24 Stunden auf 1 Kilowattstunde in Pfennigen

	wenn 1 kg Kohle kostet			wenn 1 cbm Gas kostet		
	0,5	1,0	1,5	0,1	0,2	0,3
0,59	1,79	2,52	3,25	1,61	2,12	2,63

¹⁾ EBERLE. Kosten der Krafterzeugung (1898).

²⁾ Vgl. z. B. Zeitschr. Elektroch. 7, 106 und 107 (1900).

³⁾ Zeitschr. Elektroch. 7, 172 (1900).

Während die Unterschiede in den Anlagekosten keine sehr großen sind und auch durch die seit 1900 erheblich fortgeschrittene Technik großer Gasmotoren nicht unwesentlich noch ausgeglichen sein dürften, erscheinen die Betriebskosten außerordentlich wechselnd.

Der oben für eine Wasserkraft zugrunde gelegte Preis kann freilich erheblich schwanken, da hierfür die außerordentlich wechselnden Kosten der Fassung der Wasserkraft, ihrer Hinleitung an einen zum Fabrikbau geeigneten Ort, die Kosten des Wasserrechts usf. in Frage kommen, neben dem Umstande, ob die Wasserkraft in erforderlicher Stärke das ganze Jahr zur Verfügung steht oder in gewissen Jahreszeiten ganz oder teilweise aussetzt. Geeignete kontinuierliche Wasserkräfte stehen an großen Strömen mit starkem Gefälle oder an solchen kleineren Flußläufen zur Verfügung, welche durch Gletscherwässer gespeist werden, also zumal in den Hochgebirgen in großer Zahl. In den Alpen, wo Wasserkräfte von mehreren hunderttausend Pferdestärken zur Gewinnung elektrischer Arbeit ausgebaut sind, kostet eine Jahrespferdekraft (d. h. 1 Pferdekraft während 360 Tagen bei 24stündigem Betrieb) in seltenen Fällen nur 25 Mark, wie es bei v. MILLERS Berechnung zugrunde gelegt ist. Aber auch 40 bis 50 Mark muß noch als billig gelten und dürfte oft nicht erreicht werden. Am Niagarafall, dessen gewaltige Arbeitsfähigkeit das Zentrum einer sehr bedeutenden elektrochemischen Industrie geworden ist, kostet die aus der Zentrale abgegebene Jahrespferdestärke 58 bis 83 Mark¹⁾, d. h. 0,95 bis 1,35 Pfg. die Kilowattstunde, und ähnliche Preise dürften auch an anderen Stellen für Wasserkräfte nichts seltenes und um so weniger von Belang sein, je billigere Transportbedingungen und je günstigere Abnahmeverhältnisse am Erzeugungsort der Kraft vorhanden sind.

Der Wasserkraftbetrieb kann also die bei weitem billigste Gewinnungsart elektrischer Arbeit sein und wird von der elektrochemischen Technik stets aufgesucht für solche Fabrikationen, für welche die Kosten der Kraft den überwiegenden Teil aller Betriebskosten bilden.

Aber gerade in der Elektrochemie wässriger Lösungen ist dieser Fall selten: meist sind zu deren Durchführung Kohlen unerläßlich, welche neben billigen Wasserkräften selten zu finden sind. Sehr oft werden zum Eindampfen oder Erhitzen großer Flüssigkeitsmengen erhebliche Dampfmengen gebraucht, welche bei Wasserkraftanlagen besonders erzeugt werden müssen, bei Dampfkraftanlagen aber ohne weiteres im Abdampf der Maschinen zur Verfügung stehen. Dadurch kann auch eine billigere Wasserkraft doch im ganzen einen teureren Betrieb ergeben, als er mittels Dampfkraft durchführbar wäre.²⁾

Daher besitzt das Deutsche Reich, dem nur wenige große Wasserkräfte zur Verfügung stehen, an welchen dann, wie namentlich an den Stromschnellen des Rheins in Rheinfelden³⁾, eine große elektrochemische Industrie sich angesiedelt hat, umfangreiche elektrochemische Betriebe fern von großen Wasserkräften an solchen Orten, wo besonders billige Kohle zur Verfügung steht. In den ausgedehnten Braunkohlenlagern der preußischen Provinz Sachsen⁴⁾, wo eine an sich minderwertige, also für weiteren Transport nicht lohnende Braunkohle (1 g = 2200 bis 3000, selten bis 4000 cal) sehr leicht im Tagebau gewonnen werden kann und mit Seiltransport unmittelbar an die Kessel geführt wird, dürfte der Preis

¹⁾ F. HABER, Zeitschr. Elektroch. 9, 355 und Electroch. Industry 1, 12 (1903).

²⁾ KAUFMANN, Zeitschr. Elektroch. 7, 186 (1903).

³⁾ Von den im Kraftwerk Rheinfelden gewonnenen 25000 Pferdekraften wird etwa ein Drittel von der Elektrochemie benutzt. Außerdem dienen im Deutschen Reiche mehrere größere oder kleinere Wasserkräfte der Elektrochemie, z. B. am Lech in Gersthofen, in Laufen am Neckar, Schladern a. d. Sieg u. a. In Zukunft könnten auch große Talsperren zur Stromerzeugung Wasserkräfte liefern.

⁴⁾ Der Oberbergamtsbezirk Halle produzierte 1900 27,4 Mill. Tonnen Braunkohle, d. h. 80,6% der gesamten Braunkohlenförderung Preußen. Die Preise dürften 1,20—1,80 Mark für 1 Tonne im Kesselhause der Fabriken betragen.

1 Kilowattstunde zu 2,1—2,4 Pfennig, also zwischen den beiden niedrigsten von v. MILLER berechneten Werten liegen. Hier hat sich in der Tat auch eine große elektrochemische Industrie entwickelt. Ein zweites Zentrum derselben befindet sich am Oberrhein und am Main, wo überhaupt die größten chemischen Fabriken dicht beieinander liegen und dadurch günstige Abnahmebedingungen bieten. Hier steht westfälische Kohle, auf dem Wasserwege angeliefert, zur Verfügung, doch dürfte immerhin die Kilowattstunde hier kaum unter 3,5—4 Pfennig stehen kommen, womit allerdings wohl die oberste Grenze des Kraftpreises bei der elektrochemischen Erzeugung billiger Massenprodukte, wie etwa Alkali und Chlor, erreicht sein dürfte.

Erheblich billiger würden sich, wie aus den v. MILLERSchen Berechnungen folgt, die Kraftpreise bei Gichtgasanlagen stellen. Diese erst in den letzten Jahren durch die Konstruktion großer Gasmotoren in den Vordergrund getretene Möglichkeit hat bislang für die elektrochemische Industrie keine Verwertung gefunden, da diese zur Zeit den Umfang etwa erreicht hat, welcher der Aufnahmefähigkeit des Marktes für ihre Produktion entspricht. Sollten aber neue große Gebiete der elektrochemischen Industrie sich erschließen, so würden allein in den Gicht- und Kokereigasen der rheinisch-westfälischen Eisenindustrie einige hunderttausend Pferdekkräfte billig zur Verfügung stehen¹⁾, welche heut noch größtenteils brach liegen.

Man darf nun aber hierbei nicht vergessen, daß die Bewertung der Konkurrenzmöglichkeit verschiedener Länder auf elektrochemischem Gebiete nur nach den in ihnen möglichen Preisen von Kraft, Transport und Rohmaterialien eine einseitige ist. Denn es kann stets höhere und besser geschulte Intelligenz auch bei beträchtlichen Preisen dieser Faktoren noch Betriebe konkurrenzfähig machen in solchen, wo weniger fortgeschrittene Intelligenz über günstigere Preisverhältnisse verfügt.

¹⁾ H. GOLDSCHMIDT, Zeitschr. Elektroch. 6, 78 (1899); 7, 186 (1900).

Kapitel 2.

Das Faradaysche Gesetz und seine praktischen Folgerungen.

1. Das Faradaysche Gesetz.

Die elektrische Energie lernten wir als das Produkt von Spannung und Strommenge kennen. Jeder dieser Faktoren beeinflußt die Erscheinungen bei der gegenseitigen Umwandlung von elektrischer und chemischer Energie ineinander nach ganz bestimmten Gesetzen. Es soll zunächst die Beziehung der Strommenge zu den elektrochemischen Erscheinungen erörtert werden.

Damit der Strom in eine Lösung gelangen kann, um in ihr chemische Arbeit zu vollziehen, muß er in die Lösung durch metallische Leiter eingeführt werden. Die beiden metallischen Zuführungen, welche in die Lösung tauchen, heißen die Elektroden, und zwar diejenige, an welcher der positive Strom in die Lösung tritt, die Anode, diejenige, an der die positive Elektrizität die Lösung verläßt und die negative Elektrizität in sie eintritt, die Kathode.

An den Elektroden treten nun während des Stromflusses dauernd Zersetzungsprodukte der gelösten Stoffe auf. Über deren Qualität und ihre Beziehungen zur Elektrizitätsart wurde schon in der Einleitung die von BERZELIUS und HISINGER zuerst in systematischer Weise festgestellte Tatsache hervorgehoben, daß an der gleichen Elektrode stets chemisch verwandte und zu den an der entgegengesetzten Elektrode erscheinenden Zersetzungsprodukten im chemischen Gegensatz stehende Stoffe auftreten, also an der Anode Sauerstoff, die Halogene, Säuren erscheinen und die Metalle sich lösen, an der Kathode Wasserstoff oder Metalle abgeschieden werden und Basen entstehen.

Die Beziehungen der Quantität der Zersetzungsprodukte zur Quantität des Stromes, der Strommenge bzw. der Stromstärke hat MICHAEL FARADAY festgestellt durch Vergleich der elektrochemischen mit den der Stromstärke entsprechenden elektromagnetischen Wirkungen eines Stromes. Seine Experimentaluntersuchungen führten ihn zur Erkennung folgender wichtigen Gesetze:

1. Scheidet der Strom ein einziges Zersetzungsprodukt an einer Elektrode ab, so sind die in der gleichen Zeit erzeugten Mengen desselben proportional der Stromstärke, bzw. die überhaupt erzeugten Mengen proportional der Strommenge, welche während der Abscheidung die Lösung durchflossen hat.

2. Fließt der Strom durch verschiedene, hintereinander geschaltete Lösungen verschiedener Verbindungen, so stehen die Mengen der aus diesen in gleichen Zeiten abgeschiedenen Zersetzungsprodukte im Verhältnis von deren Äquivalentgewichten. Ebenso sind die vom Strome an Kathode und Anode derselben Zelle abgeschiedenen Substanzmengen einander chemisch äquivalent.

Werden also in verschiedenen mit Elektroden versehenen Gefäßen hintereinander geschaltet, z. B. eine Lösung von Salzsäure, alsdann eine solche von Natriumnitrat, dann von Nickelchlorid und endlich von Stanniammoniumoxalat, so werden, wenn an der Kathode der ersteren Lösung 1,008 g Wasserstoff vom Strome entwickelt wird, an den Kathoden der folgenden Lösungen 107,93 g Ag , $\frac{58,7}{2}$ g Ni , $\frac{119}{4}$ g Sn niedergeschlagen werden. An der Anode der ersteren Lösung wird gleich 35,4 g Chlor in Freiheit gesetzt, und ganz die gleiche Menge entsteht an der dritten Anode; an der zweiten und vierten Anode dagegen wird Sauerstoff entwickelt, und zwar jedesmal $\frac{16}{2}$ g.

Diese Gesetze haben sich im Laufe der Zeit als eben so genaue Naturgesetze erwiesen wie die Gesetze der einfachen und multiplen Proportionen¹⁾, welche die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen beherrschen.

2. Leiter zweiter Klasse.

Aus der vollkommen Genauigkeit des ersten Gesetzes folgt, daß eine Lösung, welche unter chemischer Zersetzung den Stromdurchtritt erlaubt, dies nur unter gleichzeitiger chemischer Zersetzung tut; Stromdurchgang und Zersetzung sind dann zwei Seiten desselben Vorganges, sie stehen im Verhältnis von Ursache und Wirkung; Stromdurchgang ohne chemische Zersetzung erlaubt eine Substanz nicht, wenn überhaupt der Stromdurchtritt von einer chemischen Veränderung begleitet ist.

Eine Substanz, welche den Strom nur unter materieller Veränderung, d. h. also infolge chemischer Zersetzbarkeit durch den Strom, leitet, heißt ein Elektrolyt oder ein Leiter zweiter Klasse, zum Unterschiede von den metallisch leitenden Stoffen oder Leitern erster Klasse, welche dem Strom den Durchtritt gestatten, ohne materielle Veränderung dabei zu erleiden.

Leiter zweiter Klasse müssen mehratomige Molekeln besitzen. Die Erfahrung hat gelehrt, daß von den chemischen Verbindungen²⁾ es wesentlich Basen, Säuren und Salze sind, welche unter geeigneten Umständen in nennenswertem Maße stromleitend wirken können, während andere Körperklassen, wie z. B. Kohlenwasserstoffe und ihre Halogen- oder Nitroverbindungen, Amide, Ketone, Nitrile und viele andere zumeist der organischen Chemie angehörige Verbindungen, nur ein äußerst geringes, erst mit sehr feinen Meßvorrichtungen auffindbares elektrisches Leitvermögen aufweisen. Der Unterschied der beiden genannten Körperklassen hinsichtlich ihrer Fähigkeit, als Leiter zweiter Klasse zu dienen, ist also zwar nur ein gradueller, der Abstand in der Größenordnung des Leitvermögens ist aber gewöhnlich ein so starker, daß nur mit Hilfe von Salzen, Säuren und Basen ein leicht erkennbarer Stromdurchtritt erfolgen kann, und wesentlich von solchen Verhältnissen soll hier die Rede sein.

Ein an sich zur elektrolytischen Stromleitung befähigter Körper vermag in reinem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur weder als fester noch als flüssiger Körper diese seine Fähigkeit in leicht merklichem Grade zu betätigen; kristallisierte Salze leiten ebensowenig wie reine Schwefelsäure, reine Flußsäure.³⁾

¹⁾ Vergl. E. BOSE, Chem. Ztg. (1902) 26, 47–48, 66–68; TH. RICHARDS und W. N. STILL, Zeitschr. physik. Chem. 42, 621 (1903).

²⁾ Wenn man von dem ausnahmsweise in flüssigem Schwefeldioxyd betätigten Leitvermögen der freien Halogene (P. WALDEN, Zeitschr. phys. Ch. 43, 406 [1903]) absieht. Auch dieses rührt wohl von einer Verbindung mit dem Lösungsmittel her.

³⁾ Hiervon macht die reine Salpetersäure eine Ausnahme. Sie ist aber sehr wahrscheinlich keine in sich einheitliche Flüssigkeit, sondern die Lösung einer oder mehrerer tautomerer Formen des Moleküls HNO_3 in einer anderen Form desselben.

Diese Stoffe werden aber zu erheblich leitenden Elektrolyten, wenn sie entweder in Lösung gebracht, oder wenn sie bei hoher Temperatur verflüssigt, geschmolzen werden.

Auch feste Körper können bei Glühhitze ein sehr merkliches Leitvermögen annehmen, und zwar um so leichter, je mehr fremde Stoffe sie enthalten; ihr Widerstand ist aber auch dann noch so groß, daß die vom Strom erzeugte Joulesche Wärme sie auf strahlende Weißglut erhitzt (Nernst-Lampe).¹⁾

Bei gewöhnlicher Temperatur ist nun aber auch nicht jede Lösung von Basen, Säuren oder Salzen zur Stromleitung befähigt, sondern das Auftreten eines nennenswerten elektrischen Leitvermögens hängt von der Natur des Lösungsmittels ab. Chlorwasserstoff in Chloroform oder Toluol gelöst, essigsäures Natrium in Äther gelöst, vermögen den Strom etwa ebensowenig zu leiten wie die genannten reinen Lösungsmittel selbst.

Lösungsmittel, welche befähigt sind, die zu Leitern zweiter Klasse veranlagten Körper zu Elektrolyten zu machen, sind zunächst hydroxylhaltige Flüssigkeiten: das Wasser, der Methylalkohol²⁾, der Äthylalkohol, das Glycerin, die Ameisensäure.³⁾ Hierzu kommen Aceton⁴⁾, die reine Blausäure⁵⁾ und manche Nitrile. Ferner sind flüssiges Ammoniak, flüssige schwefelige Säure⁶⁾, reine Flußsäure und manche andere anorganische Flüssigkeiten, zumal Chloride von Nichtmetallen, als Lösungsmittel zur Herstellung elektrisch leitender Lösungen geeignet.

Wenn man von der wichtigen Tatsache absieht, daß die Lösung des Fluoralkaliums in reiner Flußsäure der Elektrolyt war, aus welchem MOISSAN durch den Strom das elementare Fluor rein darstellte, so haben die nichtwässerigen Elektrolyte bisher keine nennenswerte Anwendung gefunden, so wichtig auch die theoretischen Studien sind und noch sein werden, welche sich grade mit ihnen beschäftigen. Da im folgenden vor allem die Anwendung der Elektrochemie behandelt werden soll, so werden es meistens nur die wässerigen Lösungen der Elektrolyte sein, von denen hier zu sprechen ist. Die eine gesonderte Behandlung erfordernden schmelzflüssigen Elektrolyte sollen im folgenden nicht in die Besprechung eingeschlossen werden.⁷⁾

3. Das elektrochemische Äquivalent und die Stromausbeute.

Als Einheit der Strommenge wurde oben das Coulomb definiert als diejenige Strommenge, welche aus Silbernitratlösung 1,118 mg Silber abscheidet. Leitet man also einen Strom durch eine Silbernitratlösung, so gibt die hier ausgeschiedene Zahl Milligramm Silber, dividiert durch 1,118, die vom Strom gelieferte Zahl Coulombs. Soll 1 Grammatom, also 107,93 g Silber abgeschieden werden, so sind hierzu 96 540 Coulomb erforderlich.⁸⁾

Nach dem oben zu zweit angeführten Gesetze FARADAYS ist aber die gleiche Strommenge erforderlich, um 1 Grammäquivalent irgend eines an-

¹⁾ W. NERNST, Zeitschr. Elektroch. 6, 41 (1899); vgl. auch W. NERNST und REYNOLDS, Götting. Nachr. 1900, Heft 3; E. BOSE, ebenda, 1902, Heft 1. Über das Leitvermögen von Glas bei 300—400 s. E. WARBURG, Wiedem. Ann. 21, 644 (1884); über dasjenige von erhitztem aber noch nicht geschmolzenen Natronhydrat und Baryumchlorid s. F. HABER und ST. TOLLOCKO, Zeitschr. anorg. Ch. 41, 407 (1904).

²⁾ G. CARRARA, Gazz. Chim. 26, 1, 119 (1896); ebenda 27, I, 422 (1897).

³⁾ U. TESSARIN, Gazz. Chim. 26, 1, 311 (1896).

⁴⁾ G. CARRARA, Gazz. Chim. 27, I, 207 (1897).

⁵⁾ M. CENTNERSZWER, Zeitschr. physik. Ch. 39, 217 (1901); L. KAHLBERG und H. SCHLUNDT, Journ. Phys. Chem. 6, 447 (1902).

⁶⁾ P. WALDEN, Ber. d. D. chem. Ges. 32, 2862 (1899); Zeitschr. phys. Ch. 39, 513 (1902), 43, 385 (1903).

⁷⁾ Vgl. den von R. LORENZ bearbeiteten Teil des Handbuches der angewandten physikalischen Chemie: „Feuerflüssige Elektrolyse und Elektrothermie“.

⁸⁾ Vgl. die Fußnote S. 9.

deren Stoffes zur Abscheidung zu bringen. Man nennt daher den Betrag von 96540 Coulomb (= 26,86 Amperestunden) das elektrochemische Äquivalent oder die Kapazität eines Grammäquivalentes; bei allgemeinen Rechnungen bezeichnet man diese Strommenge mit $1F$.

Für elektrochemisches Arbeiten ist es wichtig, diejenigen Substanzmengen zu kennen, welche auf eine Amperestunde vom Strome erzeugt werden. Diese Werte für einige der aus wässriger Lösung am häufigsten elektrochemisch dargestellten Stoffe sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt.

1 Amperestunde vermag zu erzeugen:

An der Kathode	An der Anode
4,0248 g Silber	1,322 g Chlor
1,186 g Kupfer	2,982 g Brom
(aus Cuprisalzlösung)	4,730 g Jod
1,219 g Zink	0,2983 g Sauerstoff
1,094 g Nickel	0,7618 g Kaliumchlorat.
0,0375 g Wasserstoff	
2,094 g Kalihydrat	
1,494 g Natronhydrat	

Hierbei ist nun zu bedenken, daß ein und dasselbe Metall oft mit verschiedener Wertigkeit, also mit wechselndem Äquivalentgewicht, in Lösungen auftreten kann; z. B. können Kupfer oder Quecksilber bald ein-, bald zweiwertig in ihren Salzen funktionieren. Dann werden je nach der vorliegenden Verbindungsstufe des Elementes durch die gleiche Strommenge solche Mengen dieses Elementes abgeschieden werden, welche sich umgekehrt wie die Wertigkeiten in den betreffenden Lösungen verhalten. So ist Kupfer in Cyankalilösungen einwertig, die Amperestunde wird also der Theorie nach aus solchen doppelt soviel Kupfer niederschlagen als aus der zweiwertiges Kupfer enthaltenden Cuprisulfatlösung; ähnlich liegt es mit den aus Merkuronitrat- und aus Merkuricyanidlösung gefällten Quecksilbermengen.

Mit Hilfe obiger Zahlen ist man stets in der Lage, die durch Aufwendung einer bestimmten Strommenge höchstens zu erwartende Gewichtsmenge einer bestimmten Substanz, die theoretische Stromausbeute an ihr, zu ermitteln.

Es ist nun aber nur selten der Fall, daß der Strom an einer Elektrode ein einziges Produkt liefert. Sehr oft werden an derselben Elektrode deren mehrere nebeneinander vom Strome erzeugt. Dann entspricht die Summe der von ihnen abgeschiedenen Grammäquivalente der aufgewendeten Strommenge. So wird z. B. an der Kathode neben Zink stets Wasserstoff, an der Anode neben Chlor aus Chloridlösungen häufig Sauerstoff vom Strome abgeschieden: in solchen Fällen wird also nicht die theoretische Stromausbeute an Zink oder Chlor erhalten, sondern an Stelle eines gewissen Teiles der nach der Strommenge zu erwartenden Zink- oder Chlormenge erscheint eine äquivalente Wasserstoff- bzw. Sauerstoffmenge.

Ein anderer Fall ist der, daß ein vom Strome primär erzeugter Stoff mit dem Wasser der Lösung oder mit anderen in ihr vorhandenen Stoffen in chemische Wechselwirkung tritt; derartige bei Elektrolysen auftretende Produkte werden sekundäre Produkte genannt; da sie ihrer Menge nach mit den bei ihrer Erzeugung verbrauchten primären Produkten im Verhältnis der chemischen Äquivalente stehen, so sind auch ihre Mengen der Strommenge äquivalent. So verläuft der kathodische Vorgang bei der Elektrolyse eines Kalisalzes so, als schied der Strom primär Kalium ab, und lieferte dieses alsbald mit Wasser nach der Gleichung $K + H_2O = KOH + H$ Wasserstoff und Kali. An Stelle von 1 Äquivalent K entsteht hier also sowohl 1 Äquivalent H wie auch ein Äquivalent KOH gleichzeitig, und ähnlich tritt durch einen erst später zu

schildernden Vorgang an der Anode sowohl Sauerstoff wie freie Säure, zu jedes in einer der Strommenge äquivalenten Menge, auf. Würde ferner die Lösung an der Kathode einen reduzierbaren Körper enthalten, so würde dieser Wasserstoff verbrauchen, und an Stelle des freien Wasserstoffs träte das Reduktionsprodukt als Ergebnis der Stromwirkung auf, aber seine Entstehung brauchte die Wasserstoffentwicklung nicht ganz zu unterdrücken, sie sie gegebenenfalls auch nur vermindern; es entstünden dann Wasserstoff und Reduktionsprodukt, daneben etwa Kalihydrat in solchen Mengen, daß die Summe der Äquivalente der beiden ersten gleich der Zahl der Äquivalente Alkali ist.

Meist ist es ein einziges Produkt, welches man durch einen Elektrolysevorgang zu gewinnen wünscht; und die daneben auftretenden Stoffe sind entweder weniger unerwünschte, häufig nicht oder schwer verwertbare Nebenprodukte, deren Menge man möglichst einzuschränken bemüht ist; man strebt, die tatsächliche Stromausbeute an dem gewünschten Körper der theoretischen Stromausbeute nahe zu bringen. Es ist stets eine sehr wichtige Aufgabe, die von einer bestimmten elektrolytischen Prozedur gelieferte Stromausbeute, stets in Prozenten der theoretischen ausgedrückt wird, zu erfahren. Dazu ist es der analytischen Feststellung der vom Strom gelieferten Substanzmenge die Ermittlung der hierzu verbrauchten Strommenge.

4. Messung der Strommenge mittels der Coulometer (Voltameter)

Die Bestimmung der Strommenge erfolgt in der Technik durch Feststellung der mittleren Stromstärke und Multiplikation derselben mit der zur Elektrolyse verbrauchten Zeit, oder genauer durch Amperestundenzähler. Im Laboratorium beim genauen Studium elektrochemischer Prozesse aber, benutzt man meist Instrumente, welche bisher als Voltameter bezeichnet wurden. Da aber der Name allzuleicht mit Voltmeter verwechselt wird und auch ganz aus der für physikalische Meßinstrumente gebräuchlichen Nomenklatur herausfällt, so soll im folgenden einem Vorschlage von TH. RICHARDS¹⁾ zufolge, für Voltameter die sachgemäße und praktischere Bezeichnung Coulometer gebraucht werden. Coulometer sind elektrolytische Zersetzungszellen, deren Beschickung und Anordnung gewährleistet, daß in ihnen nur ein einziger elektrochemischer Vorgang statt dessen Produkt leicht und genau quantitativ ermittelt werden kann. Die benutzten derartigen Instrumente sind das Silbercoulometer, das Kupfercoulometer, das Knallgascoulometer. Sei z. B. im Kupfercoulometer an der Kathode p g Kupfer abgeschieden, während bei einer in den gleichen Stromkreis eingeschalteten Elektrolyse q g eines Stoffes vom Äquivalentgewicht A vom Strom erzeugt wurden, so gibt, da das Äquivalentgewicht des Kupfers 31,8 beträgt, die Proportion

$$\frac{p}{31,8} : \frac{q}{A} = 100 : x$$

in x den prozentischen Wert der vorliegenden Stromausbeute.

Damit die genannten Coulometer der Bedingung genügen, daß in ihnen nur ein einziger Vorgang und dieser ohne Verlust der von ihm gelieferten Produkte stattfindet, bedarf es stets der Innehaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln, deren Feststellung nicht ohne Mühe erfolgt ist; ihre Begründung kann zu einem späteren Zeitpunkt gegeben werden.

Für alle Strommessungen, bei denen es auf höchste Genauigkeit ankommt, zumal bei der Bestimmung sehr kleiner Strommengen, bedient man sich dem Silbercoulometer. In diesem dient die an der Kathode niedergeschlagene Silbermenge zur Bestimmung der Strommenge.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Ch. 41, 302 (1902), Fußnote.

Silber zur Messung der Strommenge. TH. W. RICHARDS und G. W. HEIMROD¹⁾, die Ursachen früher schon bekannter kleiner Ungenauigkeiten des Silbermeters sehr sorgfältig erforscht und die Wege zu ihrer Vermeidung erkannt geben ihm folgende Einrichtung: Als Kathode dient ein 120 ccm fassender Tiegel; in ihm hängt an isoliert angebrachten Platindrähten eine 50 mm lang und 20 mm weite Pukallsche Tonzelle von 1 mm Wandstärke, in welche eine Feinsilber bestehende Anode eintaucht; der Elektrolyt ist eine Lösung von 10 g frisch bereitetem Silbernitrat in 100 ccm. Ist nicht der allerhöchsten Genauigkeit erforderlich, so genügt auch ein kleinerer Platintiegel, in dem eine mit Fließpapier oder Seide umhüllte Feinsilberanode eingehängt ist; kann auch von der Benutzung jedesmal ganz frisch bereiteten Elektrolyts abgesehen werden: doch muß man alsdann darauf gefaßt sein, etwa 0,04—0,1% höhere Werte zu finden. Das Silber scheidet sich an der Kathode in weiß-kristallin ab; man wäscht den Niederschlag mit Wasser und Alkohol und trocknet ihn bei 160° oder noch besser bei beginnender Rotglut.

Bei präparativen Arbeiten dient in den weitaus meisten Fällen mit großem Vorteil das durch die Bequemlichkeit seiner Handhabung ausgezeichnete Kupfercoulometer²⁾, bei welchem man das Gewicht des an der Kathode aus Sulfatniedergeschlagenen Kupfers zur Bestimmung der verbrauchten Strommenge bestimmt. Der Apparat wird zweckmäßig so hergerichtet, daß man an den Breitseiten eines rechteckigen Glastroges zwei in Pergamentpapier gehüllte Bleche aus reinem Handelskupfer anbringt, welche, miteinander parallel geschaltet, die Elektroden dienen. In der Mitte zwischen ihnen und parallel zu ihnen hängt ein als Zählblech dienendes, dünnes Kupferblech an einem Kupferdraht. Der Elektrolyt besteht aus einer 125 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und 50 g H_2SO_4 in 1 l enthaltenden Lösung, welcher man, wie OETTEL zweckmäßig gefunden hat, noch 50 g Alkohol zusetzt. Wenn das Kupfercoulometer bei kleineren Stromstärken (unter 1 Ampere) genaue Angaben liefern soll. Wichtig ist die richtige Wahl der Größe der Elektroden: ihre beidseitige Oberfläche muß so bemessen sein, daß bei Benutzung des genannten Elektrolyten auf 1 qcm nicht mehr als 0,02 bis 0,03 Ampere und bei noch weniger als 0,005 Ampere, am besten 0,01 bis 0,015 Ampere kommen. Um zu verhüten, daß man dies, so wird entweder das Kupfer in lockerer, zur genaueren Bestimmung wenig geeigneter Form niedergeschlagen, oder sein Gewicht erscheint zu gering.

Da bei der Betätigung des Kupfercoulometers zumal bei größerer Stromstärke der Elektrolyt sich leicht entmischt, indem seine oberen Schichten sich abheben, und dadurch hier die Gefahr lockerer Metallabscheidung steigt, tut man gut, bei jeder auf längere Versuchsdauer berechneten Benutzung des Kupfercoulometers für ein Rührwerk Vorsorge zu treffen. Bei normalem Verlauf der Kupferabscheidung auf der Kathode erscheint das Metall als dichter, glatter, schön hellrosa gefärbter Niederschlag, den man nach Schluß des Versuches nur abzuspülen, und bei weniger feinen Versuchen mit einem Tuch, oder durch kurzes Einstellen in ein etwa 160° heißes Luftbad zu trocknen braucht.

Eine besondere Form der Verwendung findet das Knallgascoulometer. Bei diesem bestimmt man zur Strommessung die Quantität des aus Natronlauge vom Strom zersetzte Wasserstoff-Sauerstoffgemenges. Man stellt den Apparat her, indem man möglichst chloridfreie, etwa 15%ige Natronlauge in einen durch einen Gummistopfen verschließbaren Glasbecher bringt und durch den Gummistopfen außer ein Gasableitungsrohr zwei Elektrodenbleche luftdicht hindurchführt. Diese Elektroden dienen bei Stromstärken von 0,5 Ampere abwärts zweckmäßig aus 10 qcm

¹⁾ Zeitschr. phys. Ch., 41, 302 (1902); s. daselbst auch die frühere Literatur.

²⁾ F. OETTEL, Chem. Ztg. 17, 543 und 577 (1893); F. FOERSTER und O. SEIDEL, Zeitschr. phys. Ch. 14, 106 (1897); F. FOERSTER, Zeitschr. Elektroch. 3, 479 und 493 (1897); TH. W. RICHARDS, E. COLLINS und G. W. HEIMROD, Zeitschr. physik. Ch. 32, 321 (1900).

großen Platinblechen; bei größeren Stromstärken können nach OETTEL¹⁾ entsprechend dimensionierte Nickelbleche verwendet werden, welche man, zumal bei Benützung größerer Stromstärken, zweckmäßig in Gestalt zweier konzentrischen Zylinder baut.

Würde man das Knallgascoulometer etwa gleich dem Kupfervoltameter zur Messung der während eines elektrolytischen Versuchs verbrauchten Gesamtstrommenge benutzen, so würde es keinen Vorteil bieten.²⁾ Dagegen bietet das Knallgascoulometer die Möglichkeit, in dem Falle, daß bei einer Elektrolyse Wasserstoff oder Sauerstoff entstehen, die in irgend einem Zeitpunkte herrschende Stromausbeute zu bestimmen. Man versieht dazu auch die Versuchszelle mit der die Elektroden tragenden dicht schließenden, von einem Gasableitungsrohr durchsetzten Gummistopfen. Will man in irgend einem Augenblick die in der Zelle herrschende Stromausbeute bestimmen, so fängt man jetzt die aus derselben entweichende Gasmenge aus dem im gleichen Stromkreise befindlichen Knallgascoulometer abweichenden Gase gleichzeitig und gleich lange in zwei unter Wasser tauchenden oben mit Hahn verschlossenen Gassammelrohren auf, führt dann, nach gleichzeitigem Abbruch des Gasaufsammelns beide Gas Mengen nacheinander in eine Hempelsche Bürette über, bestimmt ihr Volumen und ermittelt im Zellengase durch Analyse den Sauerstoff, während der Rest die Wasserstoffmenge anzeigt. Der Vergleich der Wasserstoff- und Sauerstoffmengen mit den gleichzeitig vom Knallgascoulometer gelieferten gibt die Stromausbeute.

Handelt es sich z. B. um die Herstellung eines Oxydationsproduktes, welches an der Kathode von dem dort sich entwickelnden Wasserstoff auch reduziert werden kann, und seien auf 60,0 ccm Coulometerknallgas in einem bestimmten Stadium der Elektrolyse 42,5 ccm Zellengas mit 5,7 ccm Sauerstoff gesammelt worden, so ergibt sich hieraus die Stromausbeute durch folgende Überlegung: Im Zellengase befinden sich $42,5 - 5,7 = 36,8$ ccm Wasserstoff, also um 3,2 ccm weniger als im Coulometerknallgase, welches hier aus 40 ccm Wasserstoff und 20 ccm Sauerstoff besteht. Es sind also in der Zelle 8% des der Strommenge entsprechenden Wasserstoffes nicht entwickelt, also auch 8% des Stromes in der Zelle anders, d. h. zu irgend welchem Reduktionsvorgange verbraucht worden, welcher anodisch entstandene Oxydationsprodukte wieder beseitigt hat. An der Anode hätte, wenn hier aller Sauerstoff, also auch alle Stromarbeit zu einer Oxydation verbraucht worden wäre, gar kein Sauerstoff auftreten dürfen; tatsächlich wurden aber in der Zelle 5,7 ccm Sauerstoff, d. h. 28,5% des im Coulometerknallgase vorhandenen, entwickelt, es gingen also in der Zelle an der Anode durch Sauerstoffentwicklung 28,5% des Stromes für den Oxydationsvorgang verloren. Da außerdem die Reduktion an der Kathode 8% der anodischen Arbeit wieder rückgängig machten, betrug der ganze Stromverlust bei der elektrolytischen Oxydation 36,5%, und nur 63,5% des Stromes trugen im untersuchten Falle zur Vermehrung der Menge des gewünschten Oxydationsproduktes bei.

Dieses außerordentlich bequeme und vielseitiger Anwendung fähige Verfahren wurde zuerst auf Veranlassung von W. HEMPEL von J. FOGH bei Untersuchung der Alkalichloridelektrolyse 1889 angewandt und später von OETTEL weiter durchgebildet.¹⁾

5. Verteilung der Stromarbeit auf mehrere Bäder.

Kennt man für einen elektrolytischen Prozeß die Stromausbeute, mit welcher er unter gegebenen Umständen durchgeführt werden kann, so ergibt sich ohne weiteres die Stromausbeute für einen anderen Prozeß, wenn man die Stromausbeute für diesen Prozeß kennt.

¹⁾ Zeitschr. Elektroch. 1, 355 (1894).

²⁾ Dagegen ist es mit Vorteil durch einen einfachen Kunstgriff, welcher nach OSTWALD eine Gasentwicklungsgeschwindigkeit an einem Manometer ablesen läßt, als „Ampermanometer“ von G. BREDIG und O. HAHN zu einem einfachen und leicht herstellbaren Amperemeter mit auswechselbaren Meßbereichen umgestaltet worden. Vgl. Zeitschr. Elektroch. 7, 259 (1900).

eres die Stromstärke, welche anzuwenden wäre, um bei technischem Betriebe Prozesses eine gewünschte Tagesproduktion zu erzielen. Da diese aber meistens nach Hunderten von Kilogrammen meist zählen wird, so würden sich, nach der Übersicht auf S. 39 24 Amperestunden nur bei den schwersten Stoffen 100 g, meist aber viel weniger liefern, stets Stromstärken von mindestens einigen Tausenden Ampere ergeben. Andererseits aber erfordern die gewöhnlich durchgeführten Elektrolysen selten eine Spannung über 5 Volt, häufig eine geringere. Unter solchen Verhältnissen wäre aber die Stromerzeugung und -leitung schon eine wenig bequeme und recht teure. Man hilft sich, wie schon am (S. 33) gesagt, dadurch, daß man die Elektrolyse nicht in einem einzigen Bade (wie die Technik die Zersetzungszelle nennt), sondern gleichzeitig in einer großen Anzahl von Bädern vor sich gehen läßt und diese hintereinander schaltet.

Seien n Bäder vorhanden, so wird in jedem von ihnen nur $1/n$ der gewünschten Tagesproduktion zu entstehen brauchen, und infolge ihrer Schaltung wird der von dem zum anderen Bade fließende Strom nur die $1/n$ der gesamten Tagesproduktion entsprechende Stärke zu besitzen haben. Jedes der Bäder aber verlangt die gleiche Spannung, deren Gesamtbetrag jetzt also das n -fache der von einem Bade verbrauchten ist. Die aufzuwendende elektrische Energie ist also, wie es sich selbstverständlich ist, nicht geändert worden, wenn man sie eine bestimmte Zeit statt in einem einzigen Bade in einer Anzahl hintereinander geschalteter Bäder vollbringen läßt, aber die dadurch veranlaßte Erhöhung der Spannung und die ihr entsprechende Verminderung der Stromstärke hat für die Erzeugung und -leitung des Stromes sehr viel günstigere Verhältnisse geschaffen.

6. Kapazität galvanischer Elemente.

Ebenso wie für den Umsatz von elektrischer in chemische Energie gilt das Faradaysche Gesetz auch für die umgekehrte Umwandlung, welche, wie wir weiter noch eingehend erörtern werden, die Ursache der Stromerzeugung in galvanischen Elementen ist. Die Strommenge, welche ein Element zu liefern vermag, ist also bedingt durch die Menge der zu dem stromliefernden chemischen Vorgange befähigten, im Element vorhandenen Stoffe; auf je 1 Grammäquivalent an am positiven und am negativen Pol sich betätigenden aktiven Masse liefert das Element 96540 Coulombs; die gesamte Strommenge, welche ein Element geben kann, nennt man seine Kapazität.

Sei C die Kapazität eines galvanischen Elementes und E seine EMK, so vermag es an elektrischer Energie den Betrag $E \cdot C$ zu liefern. Sind n solcher Elemente vorhanden, so steht der Energiebetrag $n \cdot E \cdot C$ zur Verfügung. Diesen Betrag können wir je nach Bedarf auf zwei Weisen nutzbar machen, welche durch die Schreibweise $(n E) C$ bzw. $E (n C)$ anzudeuten sind. Den ersteren Fall kann man, wie früher schon angegeben ist, durch Hintereinanderschaltung aller n Elemente verwirklichen, wodurch ja eine Steigerung der EMK des Stromkreises auf den n -fachen Betrag herbeigeführt wird, während, wie man sieht, die Kapazität, welche zur Verwendung gelangt, nur die eines einzigen Elementes ist. Der zweite Fall wird erreicht durch Nebeneinanderschalten aller Elemente, wodurch ja die EMK des Stromkreises gegenüber der Anwendung eines Elementes keine Änderung erfährt, dagegen besteht, wie wir nun sehen, der Erfolg der Parallelschaltung darin, daß die n -fache Kapazität eines Elementes zur Verfügung steht, also etwa eine gewünschte Stromstärke n mal so lange Zeit entnommen werden kann als aus einem Elemente.

Die beiden genannten Fälle sind offenbar nur zwei Grenzfälle: allgemein läßt sich der Betrag $n E C$ in $(n_1 E) \cdot (n_2 C)$ zerlegen, wo $n_1 \cdot n_2 = n$ ist, d. h. man kann von n Elementen n_1 hintereinander und von diesen Reihen dann n_2 neben-

einander schalten. Unter Berücksichtigung der Wirkungen von Hinter- und Nebeneinanderschaltung kann also mit n Elementen sehr verschiedenen Bedürfnissen an Spannung und Kapazität genügt werden.

Die Stromstärke, welche ein galvanisches Element zu liefern vermag, ist gegeben durch die in der Zeiteinheit reagierende Menge der stromliefernden Substanzen. Da nun die bei einem chemischen Vorgange in der Zeiteinheit umgesetzte Substanzmenge seine Geschwindigkeit bestimmt, und diese wichtige Größe sehr verschieden sein kann, je nach der Natur der reagierenden Stoffe und je nach den äußeren Umständen, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit der stromliefernden Vorgänge je nach der Natur der an der Reaktion teilnehmenden Stoffe wechseln können. Ein galvanisches Element wird aber nur dann beliebig hohe Stromstärken liefern, wenn die Geschwindigkeit der in ihm sich abspielenden elektrochemischen Vorgänge eine außerordentlich große ist. Erfährt diese aber durch die Natur jener Vorgänge eine Beschränkung, so ist auch die aus dem Element auf längere Zeit zu gewinnende Stromstärke eine begrenzte. Für die Beurteilung elektrochemischer Vorgänge wird also ebenso wie für andere chemische Vorgänge die Berücksichtigung ihrer Geschwindigkeit von Bedeutung sein; es wird später mehr hiervon die Rede sein.

Kapitel 3.

oretische Folgerungen aus dem Faradayschen Gesetz. Die elektrolytische Dissoziationstheorie.

ber die Ionen und das Vorhandensein freier Ionen in Elektrolyten.

Das Faradaysche Gesetz lehrt, daß der elektrische Strom von den Elektroden in einen Leiter zweiter Klasse nur unter gleichzeitigen substantiellen Änderungen an den Elektroden, und nur infolge dieser Änderungen, eintreten kann.

Andererseits aber weiß man auch, daß der Strom von den Elektroden aus dem ganzen Elektrolyten durchfließt. Denn, wie schon DAVY fand, wirkt ein Leiter, zwischen die Elektroden in eine Strombahn eintauchender metallischer Leiter an seiner der Kathode zugewandten Seite wie eine Anode und an der entgegengesetzten wie eine Kathode, er muß also auch seinerseits vom Strome geschlossen sein, und dies zeigt, daß der Strom nicht etwa an den Elektroden aufhört, sondern auch in der Lösung dahinfließt. Einen in der beschriebenen Weise in einem Elektrolyten angeordneten metallischen Leiter nennt man einen Mittelleiter: es wird später mehrfach gezeigt werden, daß und welche praktische Anwendung die Anordnung von Mittelleitern finden kann.

Wenn nun der Übergang des Stromes aus den Elektroden in den Elektrolyten nur infolge der Abscheidung von Materie aus dem Elektrolyten erfolgt, so muß, da diese durch Zufuhr aus den den Elektroden ferner liegenden Teilen der Lösung ergänzt werden muß, der Stromdurchgang durch den Elektrolyten infolge der Bewegung materieller, der Lösung entstammender Teilchen vor sich gehen. Diesen Vorgang kann man sich dadurch ermöglicht denken, daß diese Teilchen elektrische Ladungen durch die Lösung befördern können. FARADAY hat hierzu befähigte Teilchen Ionen genannt (von *ἰων* = wandernd).

Den beiden entgegengesetzten Elektrizitätsarten entsprechend muß man die Existenz auch zweier entgegengesetzt gearteten Ionenarten annehmen: diejenigen, welche negative Ladungen transportieren, also in der Richtung des negativen Stromes von der Kathode zur Anode sich unter einem elektrischen Spannungsfälle bewegen, nennt man die Anionen, und die zum Transport positiver Ladungen befähigten Ionen die Kationen, welche also von der Anode zur Kathode, der Richtung des positiven Stromes folgend, zu wandern vermögen.

Die Ionen, welche sich auf eine Elektrode zu bewegen, werden offenbar mit den an dieser Elektrode vom Strome abgeschiedenen Produkten in Zusammenhang stehen: zwar brauchen sie mit ihnen keineswegs identisch zu sein, wohl aber werden sie ihrer allgemeinen chemischen Natur nach mit ihnen übereinstimmen. Da nun die an den Elektroden primär auftretenden Produkte chemisch einfacher sind als die dem Strom unterworfenen Molekeln, so werden wir in den Ionen offenbar einfachere Spaltstücke der gelösten Molekeln zu erblicken haben. Kationen werden dann Wasserstoff, Metalle oder solche Radikale bilden,

besitzt eine Gasmasse, das ihr angewiesene Volumen zu vergrößern. Sie dies Bestreben, indem sie auf die Wände des einschließenden Gefäßes einen Gasdruck, ausübt. Analog vermögen auch in einem Lösungsmittel Stoffe einen Druck auszuüben, diesen Druck nennt man den osmotischen Druck. Er vermag sich im allgemeinen gegenüber der in der Oberfläche des Lösungsmittels herrschenden, die Lösung zusammenhaltenden Oberflächenspannung nicht geltend zu machen, betätigt sich aber, sobald man eine Lösung mit reinem Lösungsmittel überschichtet, durch die Diffusionsvorgänge, indem die gelöste Substanz, der Schwere entgegen, in das Lösungsmittel eindringt und nicht eher aufhört, als bis in der nunmehr ihrem Volumen nach verdünnten Lösung überall die Konzentration des gelösten Stoffes die gleiche geworden ist. Es ist das im wesentlichen ganz derselbe Vorgang, als wenn man ein in einem Behälter eingeschlossenes Gas mit einem luftleeren Raum in Verbindung setzt und dann Gas aus jenem in diesen so lange ausströmt, bis im ganzen Raume die gleiche Konzentration, der Gasdruck, gleich geworden ist. Während dies aber sehr langsam vor sich geht, erfordert die Diffusion gelöster Stoffe wegen der deren Begegnung entgegenstehenden außerordentlich großen Reibungswiderstände sehr lang.

Der Messung unterzogen werden kann der osmotische Druck einer Lösung dank der Tatsache, daß es gewisse Membranen gibt, welche in wässriger Lösung so gut wie ausschließlich dem Lösungsmittel, nicht aber den darin gelösten Stoffen den Durchtritt gestatten. Solche „halbdurchlässige“ Membranen sind beispielsweise pflanzliche und tierische Häute (Schweinsblase), vorwiegend aber aber besitzt eine in poröser Tonschicht erzeugte Hohlraum. Hierdurch erzeugt H. Ferrocyanokupfer die genannten Eigenschaften. Bringt man eine Lösung in ein mit solcher Membran versehenes Gefäß, z. B. in einen mit Ferrocyanokupfer in seinen Poren gefüllten Tonzylinder (Fig. 35), schließt diesen durch ein Quecksilbermanometer, und taucht dies in ein mit Wasser gefülltes Gefäß, so kann unter dem Einflusse des osmotischen Druckes der gelösten Substanz das Lösungsmittel von außen in die Zelle dringen, das Volumen der Lösung vergrößern und dadurch das Quecksilbermanometer so lange heben, bis dessen hydrostatische Spannung dem osmotischen Druck gleich geworden ist.

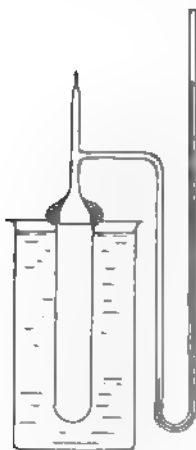


Fig. 35.

Für wässrige Rohrzuckerlösungen stellte VAN'T HOFF nach Messungen des Botanikers PFEFFER fest, daß der osmotische Druck derselbe ist, wie der Gasdruck, den dieselbe Rohrzuckerlösung ausüben würde, wenn sie bei der Untersuchungstemperatur in dem von der gelösten Substanz eingenommenen Raume unzersetzt vergast werden.

nun kein Zufall, sondern es zeigt sich, daß bei veränderter Temperatur und wechselndem Volumen der osmotische Druck sich ganz so ändert, wie der Gasdruck unter den gleichen Änderungen der äußeren Bedingungen. Es folgt daraus, daß der osmotische Druck der Lösungen den Gasgesetzen gehorcht wie der Gasdruck.

Dessen Beziehungen zum Volumen des Gases und der Temperatur kann man aus der Gleichung:

$$PV = RT,$$

in welcher P den Gasdruck, V das Volumen, T die absolute Temperatur, R eine Konstante, die Gaskonstante, bedeutet. Bedeutet V den We-

¹⁾ J. H. VAN'T HOFF, Die Gesetze des chem. Gleichgewichtes für den verdünnten gasförmigen oder gelösten Zustand (1885). OSTWALD'S Klassiker d. exakt. Wissensch. Ein Auszug hieraus findet man Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 480 (1887).

Verfügung stellen. Darüber aber, wie die Ionen in der Lösung entstehen, hat das Faradaysche Gesetz nichts aus.

Es könnte nun möglich erscheinen, daß, etwa beim Stromeintritt, der zweite Faktor der elektrischen Energie, die Spannung, von welchem das Faradaysche Gesetz nicht handelt, die zur Zersetzung der gelösten Stoffe in die Ionen etwa erforderliche Zugkraft lieferte. Dann müßte für jede Verbindung der Stromdurchgang an das Vorhandensein eines Mindestspannungsunterschiedes zwischen den Elektroden gebunden sein, welcher von der chemischen Festigkeit der in der Lösung befindlichen Salze abhinge. In sehr vielen Fällen, z. B. bei Schwefelsäure oder Natronlauge zwischen Platinelektroden, hat man, wie später noch genau zu legen sein wird, allerdings gefunden, daß der Beginn einer Elektrolyse durch das Vorhandensein solcher Minimalspannung bedingt ist; erst oberhalb derselben tritt sich eine von Null sehr verschiedene Stromstärke. Oft aber, und zwar, wenn eine Lösung eines Metallsalzes mit einer Anode und einer Kathode aus diesem Metalle elektrolysiert wird, findet schon bei kleinstem Spannungsunterschiede zwischen den Elektroden recht merklicher Stromdurchgang statt, und die Stromstärke konvergiert dem Ohmschen Gesetze gemäß zugleich mit der Spannung nach dem Werte Null. In solchem Falle steht also für die Zersetzung der gelösten Salze in ihre Ionen keine Energie zur Verfügung, und da der Stromdurchgang in diesen Fällen keinen wesentlichen Unterschied gegenüber demjenigen in den erstgenannten Fällen zeigt, so folgt ganz allgemein, daß überhaupt kein Teil der Energie des Stromes zur Erzeugung der Ionen verbraucht wird; die oft zur Elektrolyse erforderliche Minimalspannung muß andere Leistungen verrichten, als die Salze zuerst in die Ionen zu zersetzen, und vollbringt sie tatsächlich, wie wir später noch sehen werden.

Wenn nun der Strom die Ionen nicht erzeugt, so muß er sie im Elektrolyten bereits vorfinden, wo er sie nach dem Faradayschen Gesetz für seinen Durchtritt braucht; es müssen also in den Leitern zweiter Klasse freie Ionen bereits vorhanden sein.

Diese in ihrem Kerne schon 1880 von HELMHOLTZ¹⁾ ausgesprochene Auffassung der Bestimmtheit hervorgehoben und zu einer fruchtbaren, quantitativen Theorie gestaltet zu haben, ist das Verdienst von SVANTE ARRHENIUS²⁾. Die große Bedeutung und Tragweite dieses Gedankens ist insbesondere von W. OSTWALD²⁾ erkannt, durch zahlreiche Untersuchungen belegt und in weittragender Weise in ihren Folgerungen bestätigt worden.

Im Sinne obiger Ausführungen erscheint der schon von CLAUSIUS wie von OSTWALD angedeutete Gedanke der Existenz freier Ionen als eine unabwiesbare Folgerung aus dem Faradayschen Gesetz. Tatsächlich ist er aber vor allem durch andere große Erscheinungsreihen bei ARRHENIUS gereift. Diese lagen insbesondere auf dem Gebiete der chemischen Verwandtschaftslehre und namentlich der Theorie der Lösungen, welche von VAN'T HOFF aufgestellt war, und führten NERNST und OSTWALD zur Aufstellung der die Lösungstheorie erfolgreich ausarbeitenden Theorie der elektrolytischen Dissoziation.

2. Grundzüge der Theorie der Lösungen.³⁾

Ein gelöster Stoff besitzt, VAN'T HOFFS Überlegungen zufolge, das Streben, sich zu verdünnen, also das Volumen, das er in der Lösung einnimmt, zu vergrößern, selbst wenn er in immer stärker verdünnter Lösung aufzutreten. Das ganz analoge Streben

¹⁾ Wied. Ann. 11, 737 (1880).

²⁾ Zeitschr. phys. Ch. von 1887 an.

³⁾ Näheres s. VAN'T HOFF, Vorlesungen über theoretische u. physikalische Chemie, Bd. II, S. 606—825; Grundriß d. allgem. Ch., 3. Aufl., S. 213; NERNST, Theoretische Chemie, 4. Aufl., S. 131—171. S. ARRHENIUS, Lehrbuch der physikalischen Chemie 1901. R. ABEGG, Theorie der elektrolyt. Dissoziation. Sammlung Ahrens 1903.

Diese Gesetze, deren genaue Ableitung und vielseitige Bedeutung näher besprechen, zu weit aus dem Rahmen dieser Darlegungen herausführen würden, waren schon zum Teil empirisch festgestellt, insbesondere durch die Untersuchungen von **RAOULT**, als die Lösungstheorie ihre Begründung erbrachte. Die hohe theoretische Bedeutung dieser Gesetze liegt darin, daß sie gestatten, mittelbar die Lösungstheorie, aus der sie abgeleitet sind, experimentell zu prüfen, da die direkte Messung osmotischer Drucke meist entgegenstehenden experimentellen Schwierigkeiten eine unmittelbare Prüfung der Theorie verhindern. In der Tat hat sie auf dieser Grundlage in äußerst zahlreichen Fällen beste Bestätigung gefunden.

Betrachten wir nun das Gesetz der Gefrierpunktniedrigung etwas näher und bezeichnen wir mit ϑ_0 den Gefrierpunkt des Lösungsmittels, mit ϑ den Gefrierpunkt der Lösung, welche in 100 g des Lösungsmittels n Mol gelöster Substanz enthält, so gilt

$$\vartheta_0 - \vartheta = kn.$$

Hierin ist k eine von der Natur des Lösungsmittels abhängige Konstante. Ihre Bedeutung ergibt sich, wenn $n = 1$ wird; d. h. k ist die von 1 Mol irgend einer in 100 g des Lösungsmittels gelösten Substanz bewirkte Erniedrigung des Gefrierpunktes. Man nennt diese Konstante k daher auch die „molekulare Gefrierpunktserniedrigung“. Berechnet man aus der in 100 g Lösungsmittel gelösten Substanzmenge G und dem aus der Molekularformel erhaltenen Molekulargewicht M nach

$n = \frac{G}{M}$ die vorhandene Mol-Zahl und bestimmt den Gefrierpunkt von Lösung

in demselben Lösungsmittel, so muß man für die verschiedensten gelösten Stoffe bei dem gleichen Lösungsmittel für k denselben Wert erhalten. Andererseits steht, wie **VAN'T HOFF** (a. a. O.) nachwies, k in engster Beziehung zur absoluten Gefriertemperatur $T = 273 + \vartheta_0$ und der Schmelzwärme w von 1 g des Lösungsmittels in cal: es gilt

$$k = \frac{RT^2}{100 \cdot w}.$$

Setzt man hierin $R = 1,99$ cal oder rund $= 2$ cal, so wird

$$k = \frac{0,02 T^2}{w}.$$

So also kann k auf verschiedenen Wegen bestimmt werden; für Wasser z. B. ergibt sich k nach den beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen zu 18,4, während sich der Wert 18,5 aus der Schmelzwärme 80,3 cal berechnet.

Die Konstanz von k und die Übereinstimmung der auf beiden Wegen ermittelten Werte von k gilt nun aber für Wasser nur, solange organische Verbindungen, wie Rohrzucker, Alkohol, Harnstoff, die gelösten Stoffe sind. Treten an deren Stelle Salze, Säuren oder Basen, so findet man die von ihnen bewirkte Gefrierpunktserniedrigung des Wassers meist ganz erheblich größer, als sie nach dem Betrage von k und nach der einfachsten Molekularformel des gelösten Stoffes in der Lösung gemäß der vorhandenen Mol-Zahl zu erwarten wäre. Auch übersteigt die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung die erwartete um so mehr, je geringer die Konzentration der untersuchten Lösung ist.

Da k sich sonst als von der Natur der gelösten Stoffe unabhängige Konstante erwiesen hat, liegt auch hier kein Grund vor, eine Änderung ihres Wertes für das Lösungsmittel anzunehmen. Dann folgt, daß hier bei diesen anomal sich verhaltenden Stoffen die Zahl der vorhandenen Molekel größer sein muß, als man aus dem einfachsten Molekulargewicht des gelösten Salzes berechnet, und daß sie mit der Verdünnung der Lösung ansteigt. Ist die Mol-Zahl, welche sich aus dem einfachsten Molekulargewicht der gelösten Substanz ergibt, wieder gleich n , so gilt also jetzt

$$\vartheta_0 - \vartheta = kn,$$

der Faktor $i > 1$ ist und diejenige Mol-Zahl bedeutet, welche wir je statt der einfachsten Molekularformel entsprechenden Mols in der Lösung als vorhanden annehmen müssen.

Zur Erläuterung hierfür können folgende, von ABEGG¹⁾ mit großer Sorgfalt durchgeführte Beobachtungsreihen an Rohrzucker einerseits, Chlorkalium andererseits dienen. Das Molekulargewicht des ersteren ergibt sich aus der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ zu 342, dasjenige des Chlorkaliums kann nicht kleiner als der Formel KCl entsprechend, also = 74,5, sein. Mit Hilfe dieser Zahlen sind nun aus den gelösten Substanzmengen die in 100 g Wasser vorhandenen Mol-Zahlen berechnet, andererseits sind die aus den beobachteten Gefrierpunkten unter Zugrundelegung des Wertes $k = 18,3$ gefundenen Mol-Zahlen, und daraus bei Chlorkalium das Verhältnis beider, also der Faktor i , angegeben.

Rohrzucker			Chlorkalium			
n ber.	$\vartheta_0^0 - \vartheta$	n gef.	n ber.	$\vartheta_0^0 - \vartheta$	n gef.	$\frac{n \text{ gef.}}{n \text{ ber.}} = i$
0,00422	0,0771°	0,00422	0,01165	0,4007°	0,02196	1,880
0,00341	0,0623°	0,00341	0,00583	0,2013°	0,01099	1,885
0,00300	0,0553°	0,00301	0,00286	0,1002°	0,00549	1,920
0,00258	0,0481°	0,00263	0,00145	0,0509°	0,00286	1,973
0,00174	0,0321°	0,00175	0,00118	0,0431°	0,00234	1,99
0,000877	0,0161°	0,00088	0,00049	0,0180°	0,00098	2,0

Während beim Rohrzucker die aus dem Molekulargewicht berechneten und die aus der Gefrierpunktserniedrigung gefundenen Mol-Zahlen n nur innerhalb der Fehlergrenzen voneinander abweichen, steigen bei Chlorkalium die letzteren auf das doppelte der ersteren an.

Muß man nun in einer wässrigen Chlorkaliumlösung nach deren Gefrierpunkten i mal soviel Mol annehmen, als nach dem Molekulargewicht zu erwarten ist, so muß die Gasgleichung für diese Lösung die Form $P \cdot \frac{V}{i} = RT$ annehmen, wenn mit V wieder das von einem Mol eingenommene Volumen bezeichnet wird. Gilt nun für eine Lösung die Gleichung $PV = iRT$ so folgt, daß auch ihr osmotischer Druck, ihre Dampfdruckerniedrigung, ihre Siedepunktserhöhung stets i mal so groß gefunden werden, als man nach dem Molekulargewicht der gelösten Substanz, wie es sich aus der Summe der in der Molekel vereinigten Atomgewichte ergibt, erwarten sollte. Dies ist nun vom Versuch bei den wässrigen Lösungen von Salzen, Basen und Säuren durchaus bestätigt worden.

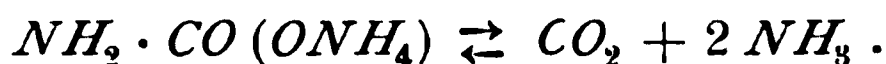
3. Grundzüge der elektrolytischen Dissoziationstheorie.²⁾

Der Fall, daß eine gegebene Stoffmenge eine größere Molekelzahl liefert, als nach ihrem Molekulargewicht erwartet werden sollte, war mehrfach auch im

¹⁾ Zeitschr. phys. Ch. 20, 207; Wiedem. Ann. 64, 486, wo auch ausführliches Literaturverzeichnis.

²⁾ Näheres s. OSTWALD, Allgemeine Chemie, 2. Aufl. II, 1, S. 772—807; Grundriß der allgemeinen Chemie, 3. Aufl. 214—218; ARRHENIUS, Lehrbuch der Elektrochemie, deutsch von G. EULER; VAN'T HOFF, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie II, 54—62, NEUST, Theoretische Chemie, 4. Aufl., 351—380, Ferner ABEGG, Theorie d. elektrolytischen Dissoziation, AHRENS Sammlung chemischer Vorträge, Bd. 8; ROLOFF, Theorie der elektrolytischen Dissoziation, Berlin bei JULIUS SPRINGER, 1902.

Dampfzustande hervorgetreten. Stoffe wie Salmiak, Phosphorpentachlorid, Schwefelsäure, karbaminsaures Ammonium zeigen bekanntlich viel kleinere Gasdichten, man nach ihrer einfachsten Molekularformel erwarten sollte. Diese „anomalen“ Dampfichten ergeben sich daraus, daß im Dampfzustande je eine Molekel des genannten Stoffe in mehrere einfachere Molekeln zerfallen kann, z. B.:



Verläßt die Substanz den Dampfzustand, so treten ihre Zerfallprodukte wieder zu der nicht zersetzten, größeren Molekel zusammen. Einen solchen, umkehrend sich abspielenden chemischen Zersetzungs Vorgang nennt man eine Dissoziation; sie ist dadurch gekennzeichnet, daß bei ihr eine mehr oder weniger große Zahl der unveränderten Molekeln mit ihren Zerfallsprodukten im chemischen Gleichgewicht steht.

Es liegt nun sehr nahe, auch für das in wässriger Lösung sich ergebende Auftreten einer Molekelzahl, welche größer ist als die nach dem einfachsten Molekulargewicht zu erwartende, anzunehmen, daß jede Molekel in i Teilmolekeln zerfallen ist.

Für die Erkenntnis der Art dieser Teilmolekeln waren folgende Tatsachen bestimmend:

1. Der Faktor i nimmt stets nur für solche Lösungen einen von 1 wesentlich verschiedenen Wert an, welche den elektrischen Strom erheblich zu leiten vermögen. Dies gilt ganz allgemein, und zwar auch insofern, als Lösungen von Säuren, Basen und Salzen, welche wie die in Äther, Benzol, Chloroform gelöst und den Strom nicht nennenswert leiten, auch hinsichtlich der Lösungsgesetze sich in diesen Lösungsmitteln ganz normal, also wie wässrige Rohrzuckerlösungen verhalten.

2. Der Faktor i ist von der Lösungskonzentration abhängig und steigt mit zunehmender Verdünnung der Lösung, jedoch, wie auch obige Zahlen für wässrige Chlorkaliumlösungen zeigen, immer langsamer, und nähert sich in sehr hoher Verdünnung einfachen ganzen Zahlen. Diese häufig, aber nicht immer, bei Versuchen erreichbaren Grenzwerte von i sind stets gleich der maximalen Anzahl der Ionen, welche der betreffende Stoff überhaupt liefern kann. So konvergiert mit steigender Verdünnung der Faktor i für Salze vom Typus MX z. B. KCl , $MgSO_4$ gegen 2, vom Typus MX_2 bzw. M_2X z. B. $CaCl_2$, K_2SO_4 gegen 3, vom Typus M_4X z. B. K_4FeCy_6 gegen 5 usw.

Hieraus schloß ARRHENIUS (1887), daß die Stoffe, welche in Lösungen den elektrischen Strom zu leiten vermögen, in diesen Lösungen mehr oder weniger weit in ihre Ionen dissoziiert sind. Jedes dieser Ionen spielt in der Lösung dieselbe Rolle wie eine einzelne Molekel.

Das Vorhandensein so entstandener freier Ionen ist es also, welches die Eigenschaft der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrolyte bedingt, und welche andererseits die auf Elektrolyte beschränkten Abweichungen von den sonst für Lösungen geltenden Gesetzen einfach zu deuten erlaubt.

Als Ionen können, wie wir sahen, sowohl Elementaratome wie zusammengesetzte Radikale auftreten. Die Ionen aber sind mit den Atomen der freien Elemente nicht etwa identisch, sondern nur mit ihnen isomer, durch ihren Energieinhalt von jenen erheblich verschieden.

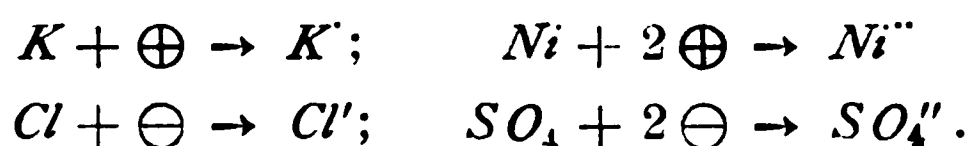
Es haben sehr zahlreiche Gründe zu der zuerst 1881 von v. HELMHOLTZ entwickelten Vorstellung geführt²⁾, daß die Elektrizität, welche ebenso unzerstörbar ist wie die Materie, als eine Grundsubstanz angesehen werden darf, welche zu

¹⁾ FARADAY Lecture, Ges. Abhdlg. Bd. III, S. 97.

²⁾ Vergleiche auch W. NERNST, Theoret. Ch. 4. Aufl. S. 389 ff.

los ist, aber ähnlich wie ein mit Masse behaftetes chemisches Element eine stische Struktur habe. Die den chemischen Atomen entsprechenden Strukturelemente der Elektrizität nennt man Elektronen. Es werden dann, wie wir Elektrizitätsarten haben, auch zwei Arten von Elektronen, positive und negative Elektronen, anzunehmen sein; man bezeichnet sie mit \oplus und \ominus . Während die letzteren, von Materie losgelöst, in den Kathodenstrahlen oder der β -Strahlung des Radiums frei vorhanden annehmen dürfen, scheinen positive Elektronen so fest an Materie gebunden, daß sie in freiem Zustande bisher nicht beobachtet wurden. Das Verschwinden der Elektrizität als solcher, die gegenseitige Neutralisation positiver und negativer Elektrizität besteht dann darin, daß 1 \oplus + 1 \ominus zu einer elektrischen indifferenten Molekel, dem Neutron $\oplus\ominus$, zusammenzutreten.

Ebenso wie nun verschiedene Elemente sich gemäß den Gesetzen der einfachen und multiplen Proportionen nach Atomen zu Molekeln von Verbindungen vereinigen, so können auch Atome bzw. Atomgruppen und Elektronen sich miteinander verbinden. Die hierbei entstehenden Verbindungen sind die Ionen, welche also als Molekeln, bestehend aus Atomen und Elektronen, aufzufassen sind. Man besagt das Faradaysche Gesetz nichts anderes, als daß auch bei der Bildung derartiger Verbindungen die Gesetze der einfachen und multiplen Proportionen gültig bleiben, und die Elektronen einwertigen Atomen äquivalent sind. Man kann also die Entstehung der Ionen aus Atomen durch chemische Gleichungen ausgedrückt werden, z. B.:

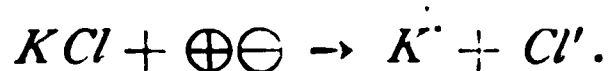


Bezeichnen hierbei die chemischen Symbole Grammatome bzw. Grammoleküle, so bedeuten \oplus bzw. \ominus 96540 Coulombs positiver bzw. negativer Elektrizität.

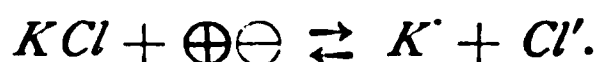
In einem Ion besteht zwischen Atom und Elektron eine chemische Anziehung, welche überwunden werden muß, wenn durch Entziehung des Elektron aus dem Ion das Atom wieder zurückgebildet werden soll. Will man z. B. aus einer Nickelsalzlösung, in welcher ja Ni'' vorhanden ist, Nickelmetall, also Ni , abscheiden, so sind dazu 2 \ominus zur Neutralisation der 2 \oplus eines Ni'' zuzuführen, und zwar unter einer Spannung, welche die Anziehung von Ni und 2 \oplus zu überwinden vermag. Die hierfür aufzuwendende Energie entspricht dem Unterschiede im Energieinhalt von Ni und Ni'' . Ebenso mißt z. B. die Spannung, welche 1 \oplus besitzen muß, um 1 Cl' in Cl überzuführen, den in Elektrizität verwandelbaren Energieunterschied von Chloratom und Chlorion.

Wenn nun, wie wir oben sahen, zufolge dem Faradayschen Gesetz der Stromschritt durch Elektrolyte so erfolgt, daß positive Ionen nach der Kathode, negative nach der Anode transportiert werden, so erfolgt ein Übertritt des Stromes vom Elektrolyten auf die Elektrode dadurch, daß an dieser vorhandene bzw. ihr anlangende Ionen ihre Ladungen auf die Elektrode abgeben, also den Ionenzustand mit dem Elementarzustand vertauschen. Damit diese chemische Umwandlung geschehen kann, muß zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten eine Spannung bestehen, welche diesen Übertritt erlaubt und dem oben gekennzeichneten Energieunterschied zwischen dem zu entladenden Ion und dem zugehörigen, entladenen Atom mindestens entspricht.

Der Vorgang der Bildung von Ionen bei der freiwilligen Auflösung elektrisch neutraler Salze besteht nach diesen Vorstellungen darin, daß bei der Lösung, also vor allem in Wasser, die Salzmolekel mit dem überall vorhandenen Neutron sich umsetzt, z. B.:



Andererseits aber können positive und negative Ionen wieder miteinander agieren, indem ihre Elektronen sich gegenseitig binden und die Salzmolekel ~~und~~ gebildet wird. Dadurch wird der Zerfall in die Ionen umkehrbar und ~~verl~~ nicht vollständig, sondern führt zu einem Gleichgewicht, z. B.:



Hiermit wird die oben schon angezogene Analogie mit den Gasdissoziation eine vollkommene, und man bezeichnet daher den Zerfall elektrisch neutraler chemischer Molekeln in Ionen als elektrolytische Dissoziation.

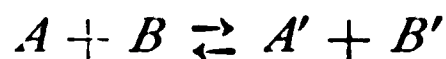
Über die Gründe, welche für das Eintreten einer solchen bestimmend ~~si~~ bestehen bisher nur Mutmaßungen.¹⁾ Soviel aber dürfte sicher sein, daß elektrolytische Dissoziation auf einer chemischen Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz beruht, also wohl nicht ganz so einfach ~~verl~~ als es nach obigen, nur dem Schema des Vorganges entsprechenden Gleichung erscheint. Sehr wahrscheinlich ist es, daß die Ionen gewisse Anzahlen von Molekeln des Lösungsmittels zu binden vermögen.²⁾

Als Folge dieser Wechselwirkung zwischen gelösten Salzen und Lösungsmittel könnte man es ansehen, daß je mehr das letztere überwiegt, also mit zunehmender Verdünnung, die elektrolytische Dissoziation fortschreiten muß. demselben Schlusse gelangt man exakter durch die Überlegung, daß die Gasdissoziation um so vollständiger wird, je geringer der Gasdruck ist, die elektrolytische Dissoziation in Lösungen also mit abnehmendem osmotischen Druck, mit zunehmender Verdünnung, fortschreiten muß.

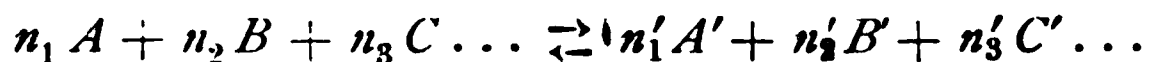
Bezeichnet man mit γ den Dissoziationsgrad, d. h. den dissoziierten Anteil der gelösten Masse, so ist von je 1 Mol derselben noch der Anteil $(1 - \gamma)$ unzersetzt vorhanden. Bilde jede dissoziierende Molekel z Ionen, so liefert der dissoziierte Anteil von 1 Mol γz Ionen, welche jedes sich wie eine Molekel verhalten. Im ganzen sind also statt einer Molekel deren je $1 - \gamma + \gamma z$ vorhanden. Diese Zahl bezeichnen wir oben mit i ; es gilt also $i = 1 - \gamma + \gamma z$. Da, wie wir auf Seite 51 sahen, i mit wachsender Verdünnung zunimmt, gilt Gleiches auch von γ , was den eben vorgenommenen Überlegungen entspricht. Andererseits ~~und~~ diese Rechnung, daß man mittels des z. B. aus Gefrierpunktsbestimmungen ermittelten Wertes von i auch auf den Dissoziationsgrad einer Lösung schließen ~~kan~~

4. Anwendungen der Lehre vom chemischen Gleichgewicht auf die elektrolytische Dissoziation.

Als umkehrbarer Vorgang gehorcht die elektrolytische Dissoziation den chemischen Gleichgewicht beherrschenden Gesetzen, also bei konstant gedachter Temperatur vor allem dem Massenwirkungsgesetz. Dies besagt, daß ~~wei~~ für eine chemische Reaktion:



oder allgemeiner:



chemisches Gleichgewicht besteht, wo $A, B, C \dots$ und $A', B', C' \dots$ die an den Vorgänge beteiligten Molekelarten, $n_1, n_2 \dots, n'_1, n'_2 \dots$ die von den einzelnen

¹⁾ Vgl. W. NERNST, Zeitschr. phys. Ch. 13, 531 und Theoret. Ch. 4. Aufl., S. 373 u. 381; P. WALDEN, Zeitschr. f. phys. Ch. 43, 385 (1903); 46, 103 (1904); J. W. BRÜHL, ebenda 30, 1 (1899).

²⁾ G. CIAMICIAN, Zeitschr. phys. Ch. 6, 403 (1890); A. WERNER, Zeitschr. anorg. Ch. 3, 267 (1893); A. HANTZSCH und A. VAGT, Zeitschr. phys. Ch. 38, 705 (1901); W. NERNST, Götting. Nachr. 1900, Heft 1; F. KOHLRAUSCH, Ber. d. Berl. Akad. 1902, 579; W. BRÜHL, Zeitschr. phys. Ch. 40, 185 (1902); Ber. d. D. chem. Ges. 37, 3036 (1904); H. JONES, Ber. d. D. chem. Ges. 37, 1511 (1904); F. GETMAN, Zeitschr. phys. Ch. 46, 244 (1904); 49, 385 (1904) und Ber. d. D. chem. Ges. 37, 1511 (1904); E. BAUR, AHRENS, Sammlung chemischer Vorträge, Bd. 8.

zum Umsatz erforderlichen Anzahlen bedeuten, und man mit $c_1, c_2 \dots$, die Konzentrationen bezeichnet, in welchen $A, B \dots, A', B' \dots$ im nicht vorhanden sind, dann

$$\frac{c_1 \cdot c_2}{c'_1 \cdot c'_2} = K$$

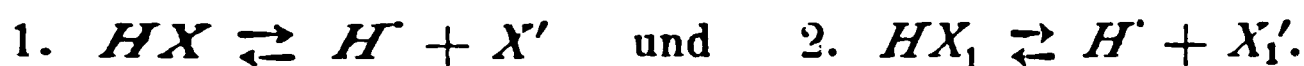
emeiner:

$$\frac{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdot c_3^{n_3} \dots}{c'_1{}^{n'_1} \cdot c'_2{}^{n'_2} \cdot c'_3{}^{n'_3} \dots} = K$$

eine bei gegebener Temperatur nur von der Natur des Vorganges ab-Konstante, die Gleichgewichtskonstante, bedeutet.

den zahlreichen wichtigen Folgerungen, welche dieses Gesetz für die Dissoziation zu ziehen erlaubt, und von denen unten noch einige zu erörtern sein werden, sollen hier nur wenige, später öfters zu be-angeführt werden; diese beziehen sich auf den Einfluß eines Elektro-einen zweiten, welcher ein Ion mit ihm gemeinsam hat.

men wir zunächst zwei Elektrolyte I und II, etwa zwei Säuren von lenen Dissoziationsgraden. Die Lösungen seien von ihrem Sättigungs-rheblich entfernt. Das gemeinsame Kation ist hier H' , während die X' und X'_1 verschieden sind. Die in der Lösung entstehenden elek-n Gleichgewichte sind dann:



Gesamtkonzentration von I sei c_1 , die von II c_2 ; es sei zunächst jeder für sich betrachtet, und zwar von jeder Lösung das gleiche Volumen V . Der Dissoziationsgrad β_1 bzw. β_2 , so ergibt das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{\beta_1^2 \cdot c_1}{1 - \beta_1} = K_1 \quad \text{und} \quad \frac{\beta_2^2 \cdot c_2}{1 - \beta_2} = K_2.$$

man nun in der gedachten Lösung von I so viel der Säure II auf, hier die Gesamtkonzentration der Säure II wieder c_2 ist, während das men der gemeinsamen Lösung nicht merklich von V verschieden sei, die Frage, ob und wie weit jetzt beide Säuren sich in ihrem Disso-e beeinflussen. Bezeichnen wir diesen in der gemeinsamen Lösung γ_1 und für II mit γ_2 , so ist die Gesamtkonzentration der H' in dieser $c_1 + c_2 \gamma_2$, und diese ist für das elektrolytische Gleichgewicht jeder Säuren maßgebend. Dann ist nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$K_1 = \frac{\gamma_1 (c_1 \gamma_1 + c_2 \gamma_2)}{1 - \gamma_1}$$

$$K_2 = \frac{\gamma_2 (c_1 \gamma_1 + c_2 \gamma_2)}{1 - \gamma_2}$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\gamma_1 (1 - \gamma_2)}{\gamma_2 (1 - \gamma_1)}.$$

Säuren sehr wenig dissoziiert, so wird $1 - \gamma_2$ und $1 - \gamma_1$ je von 1 nieden sein, daß ihr Quotient nahezu = 1 ist: dann wird angenähert

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2}; \quad \gamma_2 = \gamma_1 \frac{K_2}{K_1}.$$

$$\frac{\beta_1^2 c_1}{1 - \beta_1} = K_1 = \frac{\gamma_1 (c_1 \gamma_1 + c_2 \gamma_2)}{1 - \gamma_1}.$$

ist, folgt, wenn wieder in erster Annäherung $1 - \beta_1 = 1 - \gamma_1 = 1$ gesetzt wird,

$$\beta_1^2 c_1 = \gamma_1 \left(c_1 \gamma_1 + c_2 \gamma_1 \frac{K_2}{K_1} \right) = \gamma_1^2 \left(c_1 + c_2 \frac{K_2}{K_1} \right),$$

also das Verhältnis des ursprünglichen Dissoziationsgrades zu dem durch den Zusatz der Säure II veränderten:

$$\frac{\beta_1}{\gamma_1} = \sqrt{1 + \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{c_2}{c_1}},$$

d. h. der Dissoziationsgrad eines Elektrolyten wird durch einen zweiten mit einem gemeinsamen Ion ist um so stärker vermindert, je mehr die Dissoziationskonstante und die Konzentration des letzteren die entsprechenden Größen des ersten Elektrolyten überragen. Die Ableitung gilt streng nur für schwach dissoziierte Elektrolyte. Der Sinn des Einflusses eines Elektrolyten auf einen gleichionigen wird aber auch bei stark dissoziierten Elektrolyten der gleiche bleiben.

Es wird nun später gezeigt werden, daß Säuren und Basen sehr verschieden stark, häufig sehr wenig dissoziiert sind, während die Alkalisalze der Säuren oder die Chloride der Basen stets etwa gleich, und zwar stark dissoziiert sind. Wir werden also die Dissoziation einer schwachen Säure durch ihr Alkalisalz, die einer schwachen Basis durch ihr Chlorid erheblich vermindern können. Da nun das Wasserstoffion das gemeinsame Merkmal der Säuren, die Konzentration des H^+ in einer gegebenen Säurelösung das Maß ihrer „Stärke“ ist, während die OH^- -Konzentration in einer Basislösung deren Stärke als Basis mißt, so können durch die gedachten Zusätze ihrer Salze schwache Säuren bzw. Basen noch sehr viel weiter abgeschwächt werden. Eine starke, hoch dissoziierte Säure ist z. B. die Salzsäure, eine schwache die Essigsäure. Fügt man zu 1 Mol HCl in wässriger Lösung 1 Mol $NaC_2H_3O_2$, so treffen hier im Wasser die Ionen $C_2H_3O_2^-$ und H^+ zusammen, aber in viel höherer Konzentration, als es die Dissoziationskonstante der Essigsäure erlaubt, es müssen also nach $H^+ + C_2H_3O_2^- \rightarrow C_2H_4O_2$ Wasserstoffionen unter Bildung undissoziierter Essigsäure verschwinden, bis deren Dissoziationsgleichgewicht erreicht ist. Die dann noch übrig bleibende H^+ -Konzentration kann man durch Zufügen eines Überschusses von Natriumacetat immer noch weiter vermindern; man kann hier also durch ein Neutralsalz ähnliche Verminderung der H^+ -Konzentration bewirken, wie durch allmähliche Neutralisation mit einer Basis. Ähnlich kann man, da Ammoniak eine schwache Basis ist, durch Zusatz überschüssigen Chlorammoniums eine starke Basis abstumpfen.

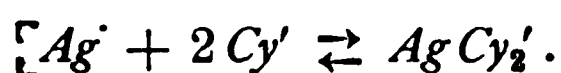
Im Anschluß hieran sei der Einfluß eines gleichionigen Elektrolyten auf ein schwer lösliches Salz erörtert, also der Fall, wo die Lösung in bezug auf einen der beiden Elektrolyten gesättigt ist. Als Beispiel sei das so schwer lösliche Chlorsilber gewählt. Wird dieses mit reinem Wasser behandelt, so geht zwar sehr wenig, immerhin aber eine durch Schwefelnatrium noch nachweisbare Menge Chlorsilber in das Wasser über. Ist das Wasser mit Chlorsilber bei konstanter Temperatur gesättigt, so herrscht Gleichgewicht zwischen dem ungelöst gebliebenen festen und dem gelösten Chlorsilber. Dessen Konzentration ist jetzt eine ganz bestimmte, c_{AgCl} . Gelöstes Chlorsilber aber wird, zumal die Lösung hoch verdünnt ist, weitgehend elektrolytisch dissoziiert sein. Zu dem Gleichgewicht, welches zwischen dem festen und dem ihm entsprechenden gelösten, undissoziierten Salz besteht, gesellt sich also noch ein zweites Gleichgewicht, zwischen dem letzteren und seinen Ionen: $AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$. Sei die Konzentration der Ag^+ mit c_{Ag^+} die der Cl^- mit c_{Cl^-} bezeichnet, dann ist nach dem Massenwirkungsgesetz

$$\frac{c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-}}{c_{AgCl}} = \text{Konst.}$$

hierin aber in mit Chlorsilber gesättigten Lösungen c_{AgCl} bei konstanter Temperatur auch konstant ist, so kann der Nenner des Bruches in die Konstante K einbezogen werden, und es ist $c_{Ag^+} \times c_{Cl^-} = \text{Konst.}$, d. h. das Produkt der Ionenkonzentrationen eines schwer löslichen Salzes (das Löslichkeitsprodukt) für seine gesättigte Lösung bei gegebener Temperatur konstant.

Fügt man nun etwa einem größeren Volumen der gesättigten Chlorsilberlösung einige Tropfen starker Chlorkaliumlösung hinzu, so wird die Konzentration der Chlorionen stark erhöht, der Betrag c_{Cl^-} steigt; da aber der Wert des Löslichkeitsproduktes stets konstant bleiben soll, muß c_{Ag^+} sinken, und zwar dadurch, daß Silberionen durch Vereinigung mit Chlorionen in undissoziiertes Chlorsilber übergehen. Da aber die Lösung in bezug auf dieses gesättigt ist, muß es sich nicht vermehren. Ganz ebenso müßte sich das feste Chlorsilber vermehren, wenn man statt Chlorkalium einige Tropfen starker Silbernitratlösung der Chlorsilberlösung beifügt. Es ergibt sich also, daß die Löslichkeit eines schwer löslichen Salzes in Wasser vermindert wird, wenn letzteres eines der Ionen dieses Salzes im Überschuß enthält, und zwar so weit, daß stets das Löslichkeitsprodukt des betreffenden Salzes seinen Wert konstant erhält. Würde es sich z. B. um einen Niederschlag wie $Ni(OH)_2$ handeln, so würde seine Löslichkeit proportional der dritten Potenz der OH^- -Konzentration der Lösung abnehmen, da hier nach dem Massenwirkungsgesetz $c_{Ni^{++}} \times (c_{OH^-})^2 = \text{Konst.}$ ist, usf.

Der entgegengesetzte Fall ist der, daß das der Lösung des schwer löslichen Salzes zugefügte leicht lösliche Salz mit jenem die Entstehung sogenannter komplexer Ionen herbeiführt. Als Beispiel kann Cyansilber dienen. Befindet sich solches in Berührung mit Wasser, also auch im Gleichgewicht mit seiner gesättigten wässrigen Lösung, und erhält diese einen Zusatz überschüssiger Cyanionen etwa durch Cyankalium, so wird nicht nur kein Cyansilber ausgefällt, sondern solches sogar gelöst. Diese Tatsache deutet man sich folgendermaßen: Cyanionen haben die Eigenschaft, mit Silberionen sich zu einem neuen, einem komplexen, Anion zu vereinigen:



Dieser Vorgang vermindert den Wert von c_{Ag^+} , und zwar offenbar um so mehr, je größerer Überschuß von Cy^- die Ag^+ in $Ag(Cy)_2^-$ hinüberdrängt. Diese Verminderung der Ag^+ -Konzentration ist nun eine so bedeutende, daß das Löslichkeitsprodukt $c_{Ag^+} \times c_{Cl^-} = \text{Konst.}$ nicht mehr erreicht ist; es muß also das undissoziierte Cyansilber neue Ionen liefern, und das feste Cyansilber jenes ergänzen, also in Lösung übergehen. Auf diese Weise können erhebliche Silbermengen in Cyankaliumlösung übergehen, und es ist leicht, eine Lösung von Cyansilber in Cyankalium zu erhalten, welche in der Raumeinheit die gleiche Silbermenge wie etwa eine mäßig konzentrierte Silbernitratlösung enthält. Zwischen beiden besteht aber ein sehr beträchtlicher Unterschied; die letztere enthält die Ionen Ag^+ und NO_3^- , und da das Silbernitrat ein erheblich dissoziiertes Salz ist, enthält sie reichliche Mengen von Ag^+ . In der cyankalischen Lösung aber befindet sich das Silber wesentlich im Anion $Ag(Cy)_2^-$, und nur insofern dieses sich mit seinen Bestandteilen Ag^+ und Cy^- in das Gleichgewicht $Ag(Cy)_2^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2 Cy^-$ setzt, hat die Lösung einen gewissen Gehalt an Ag^+ . Dieser ist nun tatsächlich ein so geringer, daß das Silberion in solcher Lösung nicht einmal mit Kaliumjodid gefällt werden kann, d. h. er ist ein noch geringerer als er in einer gesättigten Lösung des dem Chlorsilber an Löslichkeit noch weit nachstehenden Jodsilbers vorhanden ist.

Ähnliche Fälle sind sehr häufig, und die Komplexbildung kann die manniglichsten Formen annehmen. Den bei fast allen Schwermetallen auftretenden komplexen Cyaniden, deren Anionen MCy_n , in sehr verschiedenem Grade in Metall und Cyanionen dissoziieren können, reihen sich analoge, komplexe Chloride

wie $(NH_4)_2 Sn Cl_6$, $Na_2 Pt Cl_6$, komplexe Pyrophosphate, Thiosulfate, Oxalate, Tartrate usw. an. Wie komplexe Anionen bestehen auch komplexe Kationen: Kupferoxydhydrat geht durch überschüssiges Ammoniak in Lösung, indem ein tiefblaue, lösliche, komplexe Hydroxyd $[Cu(NH_3)_4] (OH)_2$ entsteht.

Die komplexen Ionen sind in wässriger Lösung stets im Gleichgewicht mit ihren Komponenten zu denken. Die hier auftretenden Konzentrationsverhältnisse der letzteren im Vergleich zu denen der komplexen Ionen sind von sehr verschiedener Größenordnung: je geringer verhältnismäßig die Konzentration der Spaltungsprodukte ist, um so höher erscheint die Komplexität des komplexen Ions.¹⁾ Bei komplexen Ionen so geneigt, zu zerfallen, daß sie nur in Gegenwart eines Überschusses eines der Komplexbildner bestehen. So sind z. B. Ionen von der Art des komplexen Kations $Cu(NH_3)_4^{++}$ nur in Gegenwart von überschüssigem Ammoniak beständig, da sonst im Gleichgewichte $Cu(NH_3)_4^{++} \rightleftharpoons Cu^{++} + 4NH_3$ die Cu^{++} -Konzentration so groß wird, daß gegenüber der durch $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ bedingten OH^- -Konzentration das Löslichkeitsprodukt von $Cu(OH)_2$ überschritten wird, und dieses ausfällt. Andere komplexe Ionen wie $FeCy_6^{3-}$, $FeCy_6^{4-}$, $CuCy_2^+$ geben so geringe Konzentrationen ihrer Komponenten, daß diese letzteren, wie z. B. Fe^{2+} , Fe^{3+} oder Cu^+ in den letztgenannten Fällen überhaupt nicht oder nur schwer in solchen Lösungen qualitativ nachweisbar sind. In jedem Falle wird, ganz ähnlich wie bei dissoziierenden Gasen, meistens mit steigender Verdünnung der Komplexsalzlösung der Zerfall der komplexen Ionen fortschreiten. So gibt $PtCl_6^{2-}$ in konzentrierter Lösung von Na_2PtCl_6 noch wenig Cl^- , daß Zusatz von Silberion kein $AgCl$, sondern Ag_2PtCl_6 bildet, während in verdünnter Lösung das Umgekehrte stattfindet.

¹⁾ Messende Versuche hierüber siehe vor allem in zahlreichen Arbeiten von R. ABEGG und von G. BODLANDER und ihren Mitarbeitern in der Zeitschr. f. anorganische Chemie und Zeitschr. f. Elektrochemie.

²⁾ Näheres über diese Beziehungen vergl. in dem grundlegenden Werke von W. OSTWALD, Die wissenschaftl. Grundlagen der analytischen Chemie, 4. Aufl., Leipzig, sowie in dem Kapitel „Analytische Chemie“, bearbeitet von W. BOETTGER im Handbuch für angewandte physikalische Chemie.

Kapitel 4.

Die Wanderung der Ionen.

. Wanderungsgeschwindigkeit und Überföhrungszahl.

Stromdurchgang durch einen Elektrolyten erfolgt, wie wir gesehen haben, nach dem Ohmschen Gesetze entsprechend, in der Weise, daß unter dem Einfluß einer äußeren Spannung zwischen den Elektroden erzeugten Spannungsdifferenz positive Ionen in der Richtung des positiven Stromes, negative Ionen in entgegengesetzter Richtung wandern und so Elektrizitätsmengen von einer Elektrode zur anderen befördern.

Um diese Vorgänge der Ionenwanderung etwas genauer kennen zu lernen, stellen wir uns zwei einander parallel angeordnete ebene Platinbleche als Elektroden in einem Elektrolyten tauchend und betrachten einen zur Strombahn senkrechten Querschnitt des Elektrolyten.

Es fließt eine bestimmte Strommenge b durch einen metallischen Leiter, so daß man sich, wie oben dargetan, den Vorgang in der Weise verlaufend vorstellen kann, daß immer gleich viel positive und negative Elektrizität, also immer

und $\frac{b}{2}$ jeden Querschnitt durchfließt. Würden dieselben (in solcher ein-

Gestalt keineswegs immer notwendigen) Verhältnisse auch für den Stromdurchgang durch Elektrolyte gelten, so hieße das, daß durch den gedachten Querschnitt in jedem Augenblick auch gleich viele positive Ladungen auf Kationen und negative Ladungen auf Anionen sich gegeneinander bewegten, so daß also, wenn diese Ionen einwertig wären, gleich viel positive und negative Ionen in jedem Augenblick irgend einen Querschnitt des Elektrolyten passierten. Das könnte offenbar nur der Fall sein, wenn beide Ionenarten mit gleicher Geschwindigkeit sich durch den Elektrolyten zu bewegen vermöchten. Ihre Geschwindigkeit wird nun, da die treibende Kraft, das zwischen den Elektroden herrschende Potentialgefälle, für beide die gleiche ist, offenbar bedingt sein durch die ihrer Fortbewegung entgegenstehenden Reibungswiderstände. Vergleicht man unter diesem Gesichtspunkte z. B. die Kationen von Salzsäure, Chlorkalium und Pararosanilinchlorhydrat H^+ , K^+ , $C_{19}H_{18}N_3^+$ miteinander, so leuchtet bei so großer materieller Verschiedenheit ein, daß, wenn selbst in einem Fall eine Gleichheit der Geschwindigkeiten von Anion und Kation vorhanden wäre, für andere Fälle keineswegs zuzutreffen brauchte, also jedenfalls keine allgemeine Eigenschaft wäre. Wir werden uns also vorzustellen haben, daß die Ionen eines Elektrolyten mit verschiedener Wanderungsgeschwindigkeit vorliegen, also durch einen Querschnitt eines Elektrolyten in einer bestimmten Zeit bei demselben treibenden Potentialgefälle verschiedene Anzahlen positiver und negativer einwertiger Ionen, also auch verschiedene Mengen positiver und negativer Elektrizität, hindurchgehen.

Der elektrische Zustand eines Elektrolyten ist nun vor wie während der Elektrolyse ein völlig neutraler. Denn die elektrolytische Dissoziation erzeugt stets positive und negative Ionen in äquivalenter Menge, d. h. gleich viel positive und negative Ladungen, und die Elektrolyse entzieht, wie wir sehen, in jedem Augenblick dem Elektrolyten andererseits gleich viel positive und negative Ladungen.

Dieser Zustand kann nun auch durch die Verschiedenheit der Beweglichkeit von Kationen und Anionen während der Elektrolyse nicht gestört werden; denn geschähe dies, würde z. B. der eine Teil des Elektrolyten eine positive Ladung durch einen kleinen Überschuß an Kationen erfahren, so würden die hohen Ladungen, welche sich auf den Ionen befinden, sofort durch elektrische Abstoßung gleichartiger und Anziehung entgegengesetzt geladener Ionen verhindern, daß diese Störung fortbestände. In Wirklichkeit tritt nun auch eine solche gar nicht ein, vielmehr besteht die Wirkung der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen nur darin, daß die Konzentration des Elektrolyten in der Nähe der Elektroden Veränderungen erfährt, welche nicht allein vom Faradayschen Gesetze, sondern auch vom Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen abhängen.

Diese Verhältnisse können sehr gut an einem von LE BLANC gegebenen konkreten Beispiel überblickt werden. Sei (Fig. 36) $AEFB$ eine elektrolytische

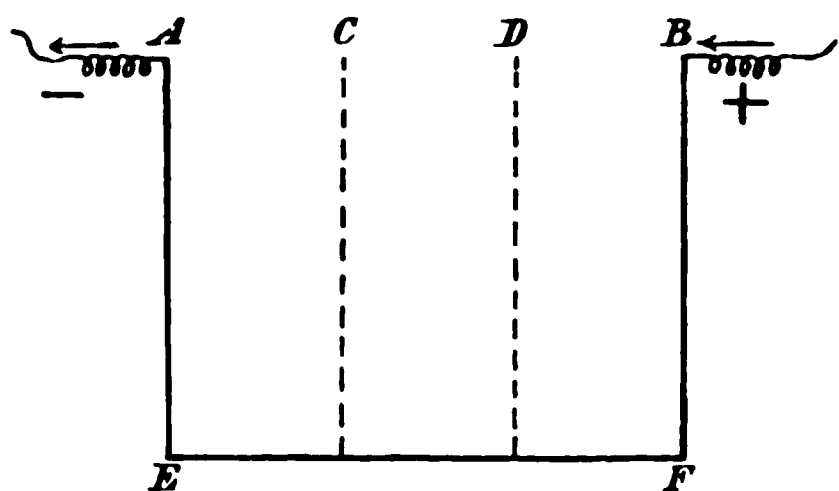


Fig. 36.

Zersetzungs- zelle, und seien AE und BF die gedachten, aus Platinblech bestehenden Elektroden zugleich zwei parallele Wände dieser Zelle. Sie sei durch zwei poröse, den Elektroden parallele Zwischenwände C und D in drei gleiche Teile geteilt: die Porosität von C und D sei eine solche, daß sie dem Durchtritt des Stromes, also von Ionen, nicht hindert, die mechanische Vermischung des Elektrolyten in den drei Abteilungen aber nicht zuließe. Als Elektrolyt diene Salzsäure, deren Kationen H^+ ,

wie wir vorwegnehmen wollen, etwa 5 mal so schnell zu wandern vermögen als ihre Anionen Cl^- . Es sollen nun 96540 Coulombs den Elektrolyten durchfließen; dadurch wird an der Kathode A zunächst 1 Grammatom Wasserstoff vom Strome abgeschieden. Nehmen wir nun einen Querschnitt des Elektrolyten unmittelbar an der Kathode an, so werden durch ihn in der gleichen Zeit 5 mal so viel H^+ -Ionen als Cl^- -Ionen hindurchtreten können; von den 96540 Coulombs, welche ihn durchfließen, werden also $\frac{5}{6}$ durch Wasserstoffionen der Kathode zugeführt, während $\frac{1}{6}$ von den Chlorionen in entgegengesetzter Richtung auf die Anode zu transportiert wird. Diese letzteren aber lassen nun die ihnen äquivalenten, also $\frac{1}{6}$ von 96540 Coulombs tragenden Wasserstoffionen an der Kathode zurück, und so liegt in dem gedachten unmittelbar vor der Kathode sich befindenden Querschnitt ein ganzes Grammion Wasserstoff für die Entladung an der Kathode verfügbar vor, obgleich nur $\frac{5}{6}$ Grammionen Wasserstoff auf die Kathode zugewandert sind. Die Wirkung dieser durch die Ionenwanderung unmittelbar an der Kathode geschaffenen Zustände ist also dieselbe, als träte die ganze Strommenge als negative, die positiven Ladungen der Kationen neutralisierende Elektrizität an der Kathode in den Elektrolyten, wie man angesichts des Faradayschen Gesetzes zunächst anzunehmen geneigt wäre.

Betrachten wir nun den Querschnitt C . Auch durch diesen werden die 96540 Coulombs, und zwar zu $\frac{5}{6}$ in der Richtung nach der Kathode von den positiven, zu $\frac{1}{6}$ in der Richtung nach der Anode von den negativen Ionen

importiert: es werden hier $\frac{5}{6}$ Grammionen Wasserstoff in den Abteil AC ein-
 wandern und $\frac{1}{6}$ Grammionen Chlor aus diesem aus und in den Abteil CD ein-
 wandern. Wenn jeder Abteil ursprünglich z. B. 10 Grammolekeln Chlorwasser-
 stoff gelöst enthielt, so sind also in Abteil AC

durch kathodische Wasserstoffabscheidung verloren $- 1 H'$
 durch Wanderung hinzugekommen $+ \frac{5}{6} H'$
 also Gesamtverlust an H' $\frac{1}{6} H'$
 Zugleich sind nach CD ausgewandert $\frac{1}{6} Cl'$.

Mithin ist im Abteil AC genau so viel H' wie Cl' verschwunden, der elektrisch
 neutrale Zustand also erhalten geblieben, und die Menge des Elektrolyten um
 1 Äquivalent HCl vermindert worden.

Ganz ähnlich gestaltet sich die Betrachtung des Abschnittes BD . Durch
 den an der Anode liegenden Querschnitt des Elektrolyten wird nur $\frac{1}{6}$ Gramm-
 ionen Chlor auf die Anode zuwandern. Dagegen werden $\frac{5}{6}$ Grammion Chlor,
 welche von den nach der Kathode wandernden $\frac{5}{6}$ Grammion Wasserstoff zurück-
 gelassen sind, an der Anode die zugewanderten Chlorionen zur Menge von
 1 g-Äquivalent Cl' -Ion ergänzen, welches ja entladen werden muß, wenn
 5540 Coulombs die Anode passieren. Durch den Querschnitt D treten nun
 $\frac{1}{6}$ Grammion Chlor in den Abteil BD , während $\frac{5}{6}$ Grammion Wasserstoff ihn
 durch Übertritt nach CD verlassen. So ergibt sich für BD folgende Bilanz:

durch anodische Chlorentladung verloren $- 1 Cl'$
 durch Wanderung hinzugekommen $+ \frac{1}{6} Cl'$
 also Gesamtverlust an Cl' $\frac{5}{6} Cl'$
 Zugleich sind nach CD ausgewandert $\frac{5}{6} H'$.

Es sind also auch im Anodenraum genau soviel H' wie Cl' verschwunden, der
 Salzsäureverlust durch Elektrolyse beträgt aber hier $\frac{5}{6}$ Äquivalent HCl .

Im Abteil CD aber ist die Konzentration unverändert geblieben, denn es
 sind durch C genau soviel H' und Cl' aus- bzw. eingewandert, wie durch D
 in- bzw. ausgewandert. Dieses Verhalten eines Zwischenabteils ist offenbar
 notwendig, damit die oben betrachteten Verhältnisse ohne Trübung in die Er-
 cheinung treten. Diese zeigen, daß, wenn die Wanderungsgeschwindigkeiten von
 H' und Cl' sich wie 5:1 verhalten, die Salzsäureverluste an der Kathode und
 an der Anode $\frac{1}{6}$ und $\frac{5}{6}$ betragen, sich also wie 1:5 verhalten.¹⁾ Die obige
 Darlegung kann, sofern nur an beiden Elektroden die elektrolytischen Produkte
 im Ionenzustand verlassen und nicht durch sekundäre Umsetzungen wieder in
 den Elektrolyten zurückkehren, beliebig verallgemeinert werden, und man ge-
 langt so zu dem Satz:

Das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten von Kation
 und Anion ist gleich dem Verhältnis der Elektrolytverluste an der
 Anode zu dem an der Kathode.

Noch allgemeiner und der experimentellen Bearbeitung besser zugänglich
 ist die Betrachtungsweise in folgender Form: Wenn z. B. an einer Kathode, der
 zugeführten Strommenge nach, 1 Äquivalent eines Kations abgeschieden ist, so
 müßte, wenn keine Zuwanderung stattgefunden hätte, der Verlust an der Kathode
 1 Äquivalent betragen. Ist nun aber statt dessen nur ein geringerer Verlust, etwa
 im Betrage von n Äquivalenten, an der Kathode durch chemische Analyse der
 Kathodenlösung nachweisbar, so kommt das daher, daß $(1 - n)$ einwertige Kationen
 eingewandert sind, mithin n einwertige Anionen ausgewandert sein müssen, damit
 die zur Abscheidung von 1 Äquivalent erforderliche Elektrizitätsmenge auch durch

¹⁾ In sehr anschaulicher Weise lassen sich diese Beziehungen an einem von E. MÜLLER
 (Zeitschr. Elektroch. 6. 589 (1900)) konstruierten Modell erläutern.

einen als Grenze der Kathodenlösung gedachten Querschnitt durch Kationen und Anionen beteiligen sich dann also an der Überführung im Verhältnis $\frac{1-n}{n}$. Sei die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations mit l_K bezeichnet, so ergibt sich:

$$\frac{l_K}{l_A} = \frac{1-n}{n}.$$

Die Grundlage für die eben angestellten Überlegungen ist theoretisch bestätigt durch die für die Elektrochemie höchst bedeutungsvollen, bereits durchgeführten, Untersuchungen von W. HITTORF¹⁾ gelegt werden.

2. Bestimmung der Überführungszahl.

Für die Bestimmung der von HITTORF als die Überführungszahl bezeichneten Größe n trifft man eine Anordnung, wie sie den bei der Herleitung gemachten Voraussetzungen, also dem Schema der Figur 36 entspricht. Es ist nämlich dazu erforderlich, daß Kathoden- und Anodenraum des Versuches durch einen Zwischenraum unveränderter Konzentration getrennt wird und daß man Kathoden- oder Anodenlauge oder beide zwecks Analyse des Apparats entfernen kann, ohne daß dabei die in ihnen eingetretenen Konzentrationsänderungen gestört würden.

Diesen Zwecken entsprechen eine ganze Reihe von Apparaten, die von HITTORF u. a. benutzt sind.²⁾ Sehr genaue Bestimmungen von Überführungszahlen sind in der neueren Zeit von H. JAHN und seinen Schülern ausgeführt worden.³⁾

Der dabei benutzte Apparat sei als B bezeichnet. Er besteht aus einem konischen Kolben A , in dessen Mitte ein kurzes, weites Glasrohr B eingekittet ist. Dieses setzt sich fort in dem U-Rohr C , an seinem Ende bei D erweitert ist. In diesem befindet sich das tabakpfeifenartige gestopfte Glasrohr E , welches einen Stopfen getragene Glasrohr F enthält, das mit Quecksilber gefüllt, als Kathode dient, falls auch durch eine andere geeignete Elektrode ersetzt werden könnte. Die durch den Tubus G in A dicht eingekittet, darf an ihr keine Gasentwicklung eintreten, die die vom Strom geschaffenen Konzentrationsänderungen stören würde. Deshalb sind nur lösliche Anoden, und zwar aus amalgamiertem Zink oder Cadmium. Das Arbeiten mit dem Apparat gestaltet sich folgendermaßen:

Die Kathode F wird zunächst in G die Anode eingesetzt und alsdann der Apparat, mit einem besonderen, eingeschliffenen Stopfen verschlossen, gewogen.

¹⁾ Pogg. Ann. 177; 98, 1; 103, 1; 106, 388 und 513; s. auch OSTWALD, *Lehrb. d. phys. Chem.*, 1. Aufl., S. 481 (1902); Zeitschr. physik. Chem. 10, 111 (1906).

²⁾ Vgl. W. NERNST und W. LOB, Zeitschr. phys. Chem. 2, 948 (1898); A. A. NERNST, *Lehrb. d. phys. Chem.*, 1. Aufl., S. 481 (1906). Über ein auf etwas anderer Grundlage beruhendes Verfahren zur Bestimmung der Überführungszahlen vgl. W. NERNST, Zeitschr. El. 3, 308 (1897); B. D. STEIN, *Lehrb. d. phys. Chem.*, 1. Aufl., S. 481 (1906); W. GAUSS, ebenda 40, 737 (1902).

³⁾ Vgl. HITTORF, Zeitschr. phys. Chem. 25, 119 (1898).

$m =$	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	1,5	2	3	5
$K \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Br \\ \gamma \\ NH_4 Cl \end{matrix} \right\}$	0,503	0,503	0,503	0,508*	0,509*	0,513*	0,514*	0,515*	0,515*	0,516*	—
$Na \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Br \end{matrix} \right\}$	0,604	0,604	0,604	0,617*	0,620*	0,626*	0,637*	—	—	0,646*	—
$Li Cl$	0,670	0,670	0,680	0,687	0,697	—	—	—	—	—	—
KNO_3	—	—	—	0,497*	0,496*	0,492*	0,487*	0,482*	0,479*	—	—
$NaNO_3$	—	—	—	0,615*	0,614*	0,612*	—	—	—	0,603*	0,588
$AgNO_3$	0,528	0,528	0,528	0,528	0,527	0,519	0,501	0,487	0,476	—	—
$KC_2H_3O_2$	—	—	—	0,33*	0,33*	0,33*	—	—	—	—	0,33*
$NaC_2H_3O_2$	—	—	—	—	—	—	—	0,422*	0,421*	0,417*	—
KOH	—	—	—	0,735*	0,736*	0,738*	0,740*	—	—	—	—
$NaOH$	—	—	0,81*	0,82*	0,82*	0,82*	0,825*	—	—	—	—
HCl	0,166	0,166	0,164	0,172*	0,172*	0,173*	0,176*	—	—	0,200*	—
HNO_3	0,170	0,170	0,170	0,170	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2} Ba Cl_2$	—	—	0,558	—	0,585	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2} Ca Cl_2$	—	—	—	—	—	—	0,686*	0,695*	—	0,710*	0,737
$\frac{1}{2} K_2 SO_4$	—	—	0,504	—	0,507	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2} MgSO_4$	—	—	—	—	—	—	0,74*	0,75*	—	0,760*	—
$\frac{1}{2} CuSO_4$	—	0,625	0,625	0,626	0,634	0,672	0,696*	0,714*	0,720*	—	—
$\frac{1}{2} H_2SO_4$	—	—	—	—	—	0,182*	0,174*	—	—	0,170*	—

Die Überführungszahlen sind, wie HITTORF nachwies, Konstanten der betreffenden Elektrolyte, sie sind nur von deren Natur, Konzentration und Temperatur abhängig und unabhängig von willkürlich zu wählenden elektrischen Größen z. B. der Stromstärke.

Von der Natur und Zusammensetzung der Ionen werden die Überführungszahlen nach ähnlichen Gesetzen wie andere physikalische Eigenschaften chemischer Körper beeinflußt.¹⁾ Für den Gebrauch genügt es, bezüglich der Elektrolysen zumeist in Frage kommenden anorganischen Ionen auf die vorstehende Zusammenstellung hinzuweisen, welche zeigt, daß die gleichen Anionen soweit die untereinander verhältnismäßig wenig verschiedenen Halogene und Reste anorganischer Sauerstoffsäuren in Frage kommen, in den freien Säuren die geringsten (etwa 0,2), in den Kalium- und Ammoniumsalzen um 0,5, sonst um 0,6 liegende Werte der Überführungszahlen bei gewöhnlicher Temperatur aufweisen, woraus folgt, daß von den Kationen das H' bei weitem am schnellsten, die K und NH_4' etwa ebenso schnell wie Cl' oder NO_3' , die Na' , Mg'' , Cu'' , Zn'' usw. aber langsamer als diese zu wandern vermögen. Von den Anionen zeigt nur das OH' insofern ein besonderes Verhalten, als seine Überführungszahl gegenüber den gleichen Kationen erheblich größer ist als die der Cl' , NO_3' usw., es also in seiner Wanderungsgeschwindigkeit diesen stark überlegen ist.

Von der Konzentration sind die Überführungszahlen nicht unabhängig, bald steigen sie, bald fallen sie mit dieser, jedoch stets so, daß sie bei niedriger Konzentration konstant werden. Näheres zeigt obige Tabelle. Man kann sich vorstellen, daß bei höherer Konzentration des Elektrolyten die Ionen einander so nahe sind, daß sie sich gegenseitig durch elektrostatische Wirkungen in ihre

¹⁾ Vgl. die umfassenden Studien von G. BREDIG, Zeitschr. phys. Ch. 13, 191, 289 (1894)

reglichkeit beeinflussen, während bei fortschreitender Verdünnung sie zwar relativ im Verhältnis zu der undissoziierten Menge des Elektrolyten etwas zahlreicher werden, aber doch immer weiter auseinander rücken, so daß nur die ihnen gegenstehenden Reibungswiderstände ihre Beweglichkeit beeinflussen. Auch lert sich ja bei geringen Elektrolytkonzentrationen das Medium nicht mehr so stark bei weiterer Verdünnung.

Eine Temperatursteigerung beeinflußt die Überföhrungszahlen in wechselnder Weise¹⁾. Bei einatomigen, einwertigen Ionen wirkt sie dahin, daß die Überföhrungszahl sich dem Werte 0,5 nähert, daß also die relative Verschiedenheit in der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen immer mehr vermindert.

Die Bestimmung der Überföhrungszahlen ist vielfach ausschlaggebend für die experimentelle Erkennung der Art der Ionen, welche in einem Elektrolyten liegen. Bei der Elektrolyse einer Lösung von Schwefelsäure entsteht, wie wir oben sahen, an der Anode Sauerstoff; aus dem Umstand aber, daß in der Anodenkammer die Konzentration der Schwefelsäure ansteigt, folgt, daß SO_4^{2-} hierher vom Kathodenraum überföhrt wird. Auf solcher Grundlage stellte HERRTORF durch seine Versuche z. B. fest, daß in der Lösung des Doppelsalzes $KAgCy_2$ das Silber an der Anode wandert, während an der Kathode die Konzentration der Kaliumionen ansteigt. Daraus folgt, daß, wie wir oben für die Lösung von Silbercyanid in Kaliumcyanid schon uns vorstellten, das Salz $KAgCy_2$ die Ionen K^+ und $AgCy_2^-$ bildet.

Das Anion $AgCy_2^-$ befindet sich im Gleichgewicht $AgCy_2^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2 Cy^-$ mit letzterem Anion im Gleichgewicht $AgCy_2^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2 Cy^-$ befindlichen aus ihm fortwährend nachgebildeten kleinen Mengen von Ag^+ sind ein Teil des Materials, aus welchem die bei der Elektrolyse des gedachten Salzes an der Anode vorsich gehende Silberabscheidung sich vollzieht²⁾.

Haben wir mehrere Salze, also auch mehrere Kationen oder Anionen nebeneinander in einem Elektrolyten, so entsteht die Frage, wie sie es alsdann an der Stromleitung teilnehmen werden. Die Antwort darauf kann eine andere sein, als daß alle zum Stromtransport befähigten Ionen sich auch an beteiligen werden in dem Maße, wie ihre Konzentrationen und ihre relativen Beweglichkeiten die Möglichkeit hierzu an die Hand geben. Daß dies tatsächlich der Fall ist, hat HERRTORF bei einer Lösung erwiesen, welche gleichzeitig Kaliumjodid und Jodkalium enthielt. Da deren Anionen nach obiger Tabelle die gleiche Überföhrungszahl besitzen, ist zu erwarten, daß von beiden Anionen keines vor dem anderen vom Strome bevorzugt, ihre relative Konzentration im Elektrolyten bei Stromdurchgang unverändert bleiben wird. Dies hat auch der Versuch bestätigt. An der Anode wird in diesem Falle aber nur Jod abgeschieden, obgleich Chlorion ebenso wie Jodion auf sie zuwandert. Dieser Fall zeigt ebenso wie die beiden erwähnten der Schwefelsäure und Kaliumcyanids, daß die auf eine Elektrode hinwandernden Ionen durchaus nicht gleich an ihr abgeschieden zu werden brauchen. Vorher sahen wir, daß die durch eine Elektrode durch einen zu ihr parallelen Querschnitt des Elektrolyten hinwandernde Ionenmenge nicht identisch ist mit der an dieser Elektrode im gegebenen Augenblick entladenen Ionenmenge. Daß Ähnliches auch bezüglich der Art der Ionen gilt, ist nun auch verständlich. Denn das Hinwandern verschiedener Ionen nach einer Elektrode hängt allein von den ihrer Bewegung im Lösungsmittel entgegenstehenden Widerständen ab, die Abscheidung der Ionen aber, wie wir oben sahen, von dem Energieunterschiede zwischen Ion und Atom und der Spannung zwischen Elektrode und Lösung. Das sind aber ganz verschiedene Dinge, welche in keiner unmittelbaren Beziehung zueinander stehen.

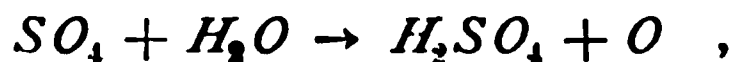
¹⁾ Sitzungsbericht d. Berl. Ak. 26 (1902) 572.

²⁾ Daneben erfolgt sie wahrscheinlich auch durch unmittelbare Einwirkung des Stromes auf an der Kathode vorhandene $AgCy_2^-$ -Ionen (vgl. unten, Kapitel 9, 4).

3. Praktische Anwendungen.

Die Verteilung des Stromes zwischen zwei in der gleichen Lösung vorhandenen Elektrolyten¹⁾ ist von hoher technischer Bedeutung, wie wir bei Besprechung der Alkalichloridelektrolyse noch näher sehen werden. Hier seien nur einige andere aus den Überführungsverhältnissen sich ergebenden praktischen Folgerungen erörtert.

Denken wir uns z. B. eine verdünnte Schwefelsäure, welche zwischen Platinelektroden elektrolysiert werde, und es sei Anoden- und Kathodenabteil durch ein poröses, unangreifbares Tondiaphragma voneinander getrennt. Dann werden die während des Stromdurchganges an den Elektroden auftretenden Gase durch ihre Bewegung die Lösung in jedem Abteil auf einer in sich gleichmäßigen Konzentration erhalten. Da nun die Überföhrungszahl für Schwefelsäure etwa 0,2 ist, so wird an der Kathode auf 1 entweichendes H' nur 0,8 wieder ergänzt, hier verdünnt sich also die Schwefelsäure, indem 0,2 H aus dem Kathodenraum sich entfernen und zugleich 0,2 Äquivalent SO_4'' auswandern. An der Anode wird auf 1 entladenes Äquivalent 0,2 Äquivalente SO_4'' zugeführt; da aber hier kein SO_4 den Elektrolyten verläßt, sondern das SO_4'' sich hier so verhält, als würde es entladen und zerlegte dann alsbald das Wasser im Sinne der Gleichung:



so haben wir nach Abscheidung von $\frac{1}{2} O$ an der Anode eine Vermehrung um 0,2 Äquivalente Schwefelsäure, und wir können somit die Anodensäure auf Kosten der Kathodensäure konzentrieren. Ähnlich wird sich Kalilauge im Kathodenraum bei der Elektrolyse konzentrieren. Bei einer mit Diaphragma vor sich gehenden elektrolytischen Oxydation oder Reduktion wird man also bei Gegenwart von Sauerstoffsäure mit deren Konzentrationsvermehrung im Anodenabteil, bei Gegenwart von Alkali mit seiner Anreicherung im Kathodenabteil zu rechnen haben.

Ein Neutralsalz kann man, wenn Kathoden- und Anodenraum durch ein Diaphragma getrennt sind, in Basis und Säure zerlegen; doch werden alsdann die entstandenen H' und OH' sich alsbald überwiegend des Stromtransportes bemächtigen und sich da, wo sie zusammentreffen, zu Wasser vereinigen. Die gedachte Trennung wird daher nur unvollkommen und mit sehr schlechter Stromausbeute erfolgen. Eine Ausnahme bilden solche Fälle, wo im Anodenraum infolge von Kondensation zwischen Neutralsalz und Säure die letztere immer wieder verschwindet. Dies liegt z. B. beim Kaliumchromat vor. Bringt man eine konzentrierte Lösung dieses Salzes in eine als Anodenraum dienende, mit einer Platinanode versehenen Tonzelle und stellt diese in verdünnte Kalilauge, in welche ein Eisenblech als Kathode taucht, so kristallisiert während des Stromdurchganges in der Anodenzelle Kaliumbichromat aus und vermehrt sich in der Kathodenlösung die Konzentration des freien Alkalis²⁾. Ist dessen Menge hier so groß geworden, daß sie gegenüber dem angewandten Kaliumchromat der Gleichung $2 K_2CrO_4 \rightarrow K_2O + K_2Cr_2O_7$ entspricht, so ist die Operation beendet. An der Anode entsteht Sauerstoff und freie Chromsäure, welche hier aber infolge des Vorganges $2 CrO_4'' + 2 H' \rightleftharpoons H_2O + Cr_2O_7''$ alsbald wieder verschwindet, so daß als Kationen nur K' nach der Kathode wandern und hier, während Wasserstoff entweicht, die Konzentrationsvermehrung des Kalihydrats bewirken. Als Anionen befördern den Strom in der Kathodenabteilung die OH' , im Anodenraum die CrO_4'' bzw. Cr_2O_7'' . Würde in den Poren des Diaphragmas nur KOH enthalten sein, so würden nach der hier geltenden Überföhrungszahl des $OH' = 0,74$ nur 26% des

¹⁾ Theoretische Untersuchungen hierüber siehe: A. SCHRADER, Zeitschr. f. Elektroch. 3, 498 (1897); K. HOFGARTNER, Zeitschr. phys. Ch. 25, 115 (1898); H. HOFFMEISTER, Zeitschr. phys. Ch. 27, 344 (1898); J. G. MCGREGOR, Zeitschr. Elektroch. 6, 349 (1899); 7, 26 (1900).

²⁾ C. HAUSSERMAN, Zeitschr. angew. Ch. 1893, 363.

Stromes von den K^+ in den Kathodenraum befördert, der Zuwachs an Alkali und auch an Bichromat nur mit 26% Stromausbeute erfolgen. Wäre andererseits (wie durch freiwillige Diffusion immer wieder ergänzt) nur CrO_4^{2-} in den Poren des Diaphragmas, und setzen wir dessen Überföhrungszahl gleich der von SO_4^{2-} in $SO_4 = 0,50$, so würden 50% des Stromes durch Zufuhr von K^+ die Vermehrung der Alkalität im Kathodenraum herbeiföhren. Tatsächlich befinden sich sowohl OH^- als auch CrO_4^{2-} im Diaphragma und teilen sich in den Transport des negativen Stromes, wodurch kommt es, daß der tatsächliche Zuwachs an Alkali und Bichromat etwa 1—45% der vom Strome an der Kathode und Anode insgesamt erzeugten Menge von freiem Alkali und freier Säure entspricht. Angesichts dieser geringen Stromausnutzung und der Notwendigkeit von Platinanoden kann dieses elegante Verfahren mit der rein chemischen Gewinnungsweise von Bichromat scheinbar nicht erfolgreich in Wettbewerb treten, obgleich diese, unter Verbrauch von Schwefelsäure arbeitend, zunächst nur ein mit Kaliumsulfat gemischtes Bichromat-Präparat liefert, während bei der Elektrolyse reines Bichromat und dazu, von ihm vollständig getrennt, das wertvolle Kalihydrat entsteht.

4. Theorie der physiologischen Wirkungen des Stromes.

Eine weitere wichtige Anwendung hat die Lehre von der Ionenwanderung in der Theorie gefunden, durch welche W. NERNST¹⁾ die vom Strome auf organisierte Gewebe ausgeübten Reizwirkungen zu deuten versucht hat. Diese kommen hiernach dadurch zustande, daß der Strom in den durch ihren Salzgehalt die elektrische Leitfähigkeit bedingenden, die Gewebe erfüllenden Flüssigkeiten Konzentrationsverschiebungen hervorruft. Die Möglichkeit solcher ist dadurch gegeben, daß der Organismus von zahllosen Membranen durchsetzt ist, welche, wie aus den Erscheinungen der Osmose hervorgeht, für viele Salze und ihre Ionen nicht durchlässig sind; wären sie undurchlässig für alle Salze resp. ihre Ionen, so könnte der Organismus nicht stromleitend sein. Gelangen nun unter der Wirkung einer äußeren Spannung z. B. Kationen an eine Membran, durch welche sie nicht hindurchdringen können, so müssen sie sich an ihr anreichern, während in der Membran die Kationen der von ihr aufgenommenen Salze den weiteren Transport des positiven Stromes übernehmen. Die den letzteren zugehörigen Anionen treten dabei mit dem negativen Strome aus der Membran in die Lösung und finden hier jene zum Eintritt in die Membran nicht befähigten Kationen vor: so schafft der Strom an der Membran eine konzentriertere Salzlösung. Deren Konzentration erfährt zwar durch Diffusion in die der Membran ferner liegenden Lösungsteile eine Abschwächung; immerhin aber bleiben Konzentrationsanstiege an den Membranen bestehen, und solche üben, sobald sie einen gewissen Betrag erreicht haben, stets Reizwirkungen aus auf organisierte Gewebe. Die Konzentrationsverschiebungen werden um so stärker sein, je größer die Stromstärke ist, d. h. je höher die auf einen Organismus wirkende Spannung ist. Gleichstrom von wenigen Volt ist ohne merkliche Wirkung auf den menschlichen Organismus; bei 70—100 Volt aber ist die Wirkung schon sehr deutlich und bei mehreren Hundert Volt kann sie bereits tödlich sein.

Auch Wechselstrom von höherer Spannung zeigt ähnliche Reizwirkungen wie Gleichstrom. Er erzeugt offenbar Konzentrationsveränderungen in mit der Stromrichtung wechselndem Sinne; wenn deren Mittelwert dabei einen bestimmten Betrag erreicht, wird ihre physiologische Wirkung bemerkbar. Damit eine bestimmte Konzentrationsveränderung eintritt, müssen um so größere Stromstärken aufgewandt werden, je häufiger der Strom in der Zeiteinheit wechselt. NERNST hat hierfür

¹⁾ Götting. Nachr. 1899, 104; Zeitschr. Elektroch. 10, 664 (1904). Über die Undurchlässigkeit gewisser Membranen für Ionen, vgl. W. OSTWALD, Zeitschr. phys. Ch. 6, 71 (1890).

das Gesetz entwickelt und experimentell bestätigt, daß die Stärke eines Wechselstromes, welche gerade noch einen Reiz ausübt, proportional der Quadratwurzel der Wechselzahl des Stromes ist. Hieraus folgt u. a., daß die sehr große Frequenz sehr hoch gespannter Wechselströme diese ganz ungefährlich für den menschlichen Organismus macht, wie es ja auch in der Tat der Fall ist.

Eine vielleicht beachtenswerte Nutzanwendung der physiologischen Wirkung des Stromes besteht nach GUARDINI und SAMARTANI¹⁾ darin, daß durch Wechselstrom z. B. von 110 Volt bei genügender Stromstärke in Flüssigkeiten, wie in denen vorhandene Keime völlig abgetötet, die Flüssigkeiten sterilisiert werden können. Die Benutzung des Wechselstromes schließt dabei dauernde, erheblich schädigende chemische Veränderungen der Flüssigkeiten durch die Vorgänge an den Elektroden aus.

¹⁾ Zeitschr. Elektroch. 10, 693 (1904).

Kapitel 5.

Die Badspannung.

den beiden vorangehenden Kapiteln ergibt sich, daß die Aufgabe des Stromes beim Passieren eines Elektrolyten eine zweifache ist: Erseits an den Elektroden Ionen zu entladen, und er hat andererseits solche im Elektrolyten vorhanden sind, nach den betreffenden Elektroden zuzuführen. Daß beide Vorgänge in keinem unmittelbaren Zusammenhange stehen, wurde schon betont.

Bei wurden bisher nur die Beziehungen erörtert, welche zwischen der Strommenge und der an den Elektroden abgeschiedenen und nach ihnen überführten Substanzmenge bestanden, wenn ein Strom durch den Elektrolyten fließt. Damit aber die Vorgänge der Abscheidung und der Überführung, welche als eine Elektrolyse bezeichnet werden, eintreten und sich abspielen, Arbeitsbeträge in Gestalt von elektrischer Energie aufgewendet werden müssen.

Nehmen wir als Beispiel wieder die Elektrolyse der Salzsäure. Sollen die Bestandteile von 1 Mol derselben abgeschieden werden, so genügt es nicht nur, 96540 Coulombs zuzuführen, sondern diese müssen auch, wie wir sahen, an der Anode unter einer Spannung stehen, welche dem Energieunterschiede zwischen Wasserstoffion und Chloratom entspricht, und an der Kathode unter einer solchen, welche den Energieunterschied zwischen Wasserstoffion und -atom zu überbrücken genügt. Nennen wir die erstere Spannungsdifferenz ε_A Volt und die zweite ε_K , so ist für die gedachte chemische Arbeit die elektrische Arbeit von $\varepsilon_A + \varepsilon_K$ 96540 Volt \times Coulomb erforderlich. Von diesen beiden Faktoren ist die Spannung entsprechend allein von der chemischen Natur der Salzsäure abhängig, während die Strommenge nur den Umfang der Zersetzung bestimmt. Man pflegt daher die zur Vollbringung einer bestimmten chemischen Arbeit notwendige elektrische Arbeit durch die ihr proportionale Spannung zu messen, welche kennzeichnend ist für die Natur des zu vollziehenden chemischen Prozesses.

Damit nun der Strom in dem gedachten Falle auch zwischen den Elektroden fließen kann, muß er auch so viel Ionen zwischen ihnen bewegen, daß sie 96540 Coulomb nach den Elektroden transportieren. Es ist also ein weiterer Arbeitsbetrag erforderlich, um die der Ionenbewegung entgegenstehenden Widerstände zu überwinden; dieselben seien mit W bezeichnet. Sie widersetzen sich dem Streben des Stromes, den Ionen eine gewisse Geschwindigkeit in der Stromrichtung zu erteilen. Je größer diese nun aber sein muß, um die für die Elektrolyse erforderliche Strommenge in der zur Verfügung stehenden Zeit durch den Elektrolyten hindurchzubringen, je höher also die Stromstärke J ist, um so mehr Zeit erfordert die Überwindung des Widerstandes. Die hierzu nötige Spannung ist also proportional dem Produkte $J \cdot W$. Dieses mißt hier, wie nach dem Ohmschen Gesetz auch für Leiter erster Klasse, die Spannung, welche erforderlich

ist, um die gewünschte Strommenge in der gegebenen Zeit durch den Leiter treiben.

Die auf die Überwindung des Widerstandes in unserem Falle zu leistende elektrische Arbeit ist also $= J \cdot W \cdot 96\,540 \text{ Volt} \times \text{Coulomb}$. Im ganzen ist also für die Zerlegung von 1 Mol HCl mit der Stromstärke J die elektrische Arbeit $A = (\epsilon_K + \epsilon_A + J \cdot W) 96\,540 \text{ Volt} \times \text{Coulomb}$ aufzuwenden, und an den Klemmen des Bades hat die Klemmenspannung oder Badspannung

$$Bd = (\epsilon_K + \epsilon_A + J \cdot W) \text{ Volt}$$

zu herrschen. In dieser Summe kommen zwei sehr verschiedene Arten von Summanden vor: $\epsilon_K + \epsilon_A$ ist von der Stromstärke (bis auf kleine erst später zu erörternde Beeinflussungen) unabhängig, $J \cdot W$ ihr aber proportional. Der erstere Spannungsbetrag leistet chemische Arbeit, erscheint wieder in der freien chemischen Energie der Produkte der Elektrolyse, die bei der Spannung $J \cdot W$ aufgewandte Energie aber verschwindet unter Erzeugung von Wärme nach dem Jouleschen Gesetz. Setzen wir die gleichartigen Summanden $\epsilon_K + \epsilon_A = E$, so erscheint die Formel

$$Bd = E + J \cdot W$$

analog der oben für die Klemmenspannung entwickelten Formel

$$Kl = EMK - J \cdot W$$

Wie hier die EMK einer Stromquelle das nur bei der Stromstärke Null zu erreichende Maximum der von jener zu liefernden Spannung bezeichnet, so bedeutet dort E die zur Erreichung einer gewissen elektrolytischen Zersetzung erforderliche Spannung, welcher wiederum die Badspannung um so näher kommt, je mehr die Stromstärke, mit welcher die Zersetzung betrieben wird, sich dem Betrage Null nähert.

Zur elektrolytischen Erzeugung von 1 Grammäquivalent irgend welcher kathodischen und anodischen Produkte wäre also bei verschwindend kleiner Stromstärke nur die Energie $E \times 96\,540 \text{ Volt} \times \text{Coulomb}$ erforderlich. Hinter dieser theoretischen Energieausbeute aber wird die praktisch zu erreichende Energieausbeute stets mehr oder weniger weit zurückbleiben, da bei einer endlichen Stromstärke dieselbe chemische Zersetzung mehr Energie und zwar im Verhältnis $(E + J \cdot W) : E$ verbraucht.

Da nun die Stromstärke für die Leistungsfähigkeit eines elektrolytischen Apparates, für die Schnelligkeit einer bestimmten Produktion maßgebend ist, so ist es durchaus nicht ökonomisch, die Energieausbeute durch Verminderung der Stromstärke möglichst hoch zu halten. Hierfür hat man aber in der möglichsten Herabsetzung des Betrages von W , also in der Verminderung des Elektrolytwiderstandes, ein sehr viel besseres Mittel; es ist stets eine wichtige Aufgabe der Technik, auf diesem Wege für einen gegebenen elektrolytischen Prozeß das zulässige Minimum an Spannung aufzusuchen.

Für die Ökonomie eines elektrolytischen Prozesses ist vor allem die Energiemenge maßgebend, welche dabei zur Erzeugung einer bestimmten Menge der gewünschten Substanz erforderlich ist, also die Energieausbeute. Dabei ist aber folgendes oft nicht außer Acht zu lassen. Es kann der Fall eintreten und tritt auch tatsächlich öfters ein, daß die den Badwiderstand vermindernenden Umstände auch die Stromausbeute verkleinern. Wäre es z. B. möglich, einen Prozeß, der bei 5 Volt Badspannung 95% Stromausbeute gibt, bei veränderter Anordnung bei 3,2 Volt mit 70% Stromausbeute zu betreiben, so verdiente in Hinblick auf den Energieverbrauch das letztere Verfahren den Vorzug, welches zur Erzielung einer bestimmten Menge des elektrolytischen Produktes nur 87% der bei dem ersteren Verfahren erforderlichen elektrischen Energie bedarf. Vom technischen Standpunkte kommt aber in Betracht, daß der für die nutzbringende Leistung

nde Stromanteil, dort 5, hier 30%, zu irgend welchen chemischen an den Elektroden verbraucht werden muß und dabei verunreinigende e liefern, Elektrodenmaterial angreifen kann usw. und so leicht kost- abskomplikation oder -störungen hervorruft, während ein Zuviel an immer nur unter Wärmeerzeugung Spannung verbraucht, welche zu- störend und im Bedarfsfalle oft leichter und billiger unschädlich zu ls jene Störungen. Es ist daher zur Beurteilung des ökonomischen elektrolytischen Verfahrens weder eine einseitige Berücksichtigung usbeute noch eine solche der Stromausbeute am Platze, sondern es de Größen ihrer jeweiligen Bedeutung nach in Rechnung zu ziehen.

Kapitel 6.

Der Widerstand von Elektrolyten.

Ein Teil des für Elektrolysen erforderlichen Spannungsaufwandes wird, wie wir sahen, zur Überwindung des Elektrolytwiderstandes verwendet, und der Widerstand besteht, wie aus den Betrachtungen über die Überführungsverhältnisse ohne weiteres hervorgeht, in den Hindernissen, welche sich der Wanderung der Ionen des Elektrolyten von einer Elektrode zur anderen entgegenstellen.

1. Der Einfluß der Dimensionen des Leiters auf den Widerstand

Es liegt auf der Hand, daß der Widerstand eines und desselben Elektrolyten auf dem zwischen den Elektroden liegenden Wege für jede Längeneinheit der Strombahn sein wird, daß er also mit der Zahl solcher Längeneinheiten, also mit der Länge des Weges wachsen wird, und daß er um so kleiner sein wird, je größer der den Stromdurchtritt sich bietende Querschnitt ist, je mehr der wanderungsfähigen Ionen der Strom im Querschnitt seiner Bahn zur Verfügung findet. Sei die Länge der Strombahn im Elektrolyten l , der stromdurchflossene Querschnitt f , so ist also für den Elektrolytwiderstand wie für den eines metallischen Leiters

$$R = r \cdot \frac{l}{f} .$$

wo r eine von der Natur des Elektrolyten abhängende Konstante ist.

Bei einem metallischen Leiter ist es im allgemeinen leicht, Länge und Querschnitt der Strombahn anzugeben, da das ganze leitende Metallstück als gleichmäßig vom Strome durchflossen gelten kann. Ganz anders liegt es bei den Elektrolyten, wenn ihm durch zwei beliebig in ihn eintauchende Elektroden Strom zugeführt wird.

Denken wir uns z. B. zwei etwa rechteckige Elektroden senkrecht und voneinander parallel in einen Elektrolyten eingehängt, so kommt nun nicht etwa das von diesen Elektroden begrenzte Flüssigkeitsprisma für die Stromleitung in Betracht. Man überzeugt sich vielmehr leicht z. B. durch Niederschlagung von Kupfer auf einer Platinkathode, daß auch an den voneinander abgewandten Seiten der Elektroden Strom anlangt, daß also die Stromlinien keineswegs dem für sie kürzesten Wege zusammengehalten werden, sondern daß sie große Umwege machen, jedenfalls den ganzen vom Elektrolyten erfüllten Raum durchsetzen. Durch diese Streuung der Stromlinien wird einerseits der Weg von einer Elektrode zur anderen verlängert, andererseits der Querschnitt, also die Ionenzahl, welche für den Stromdurchgang in Frage kommen, vergrößert; letzterer Einfluß überwiegt, es wird also der Widerstand vermindert. Stellt man z. B. zwei je 0,5 qcm große Eisenplatten in einen rechteckigen Glastrog so, daß sie dicht an dessen Schmalseiten sich anschließen und sie gerade bedecken,

elektrolysiert zwischen ihnen etwa 10prozentige Natronlauge mit 1 Ampere und dann dieselben Elektroden in derselben Entfernung voneinander in die gleiche Salzlauge, aber jetzt in ein weites zylindrisches Becherglas, und elektrolysiert mit 1 Ampere, so braucht man jetzt eine um 0,1 bis 0,2 Volt kleinere Spannungs-
spannung als vorher, da für die Streuung der Stromlinien jetzt viel, vor-
her gar kein Raum geboten ist. Will man aus der Größe von r für eine Elektrolyse den Widerstand genau bestimmen, so muß man die Anordnung so wählen, daß der Strom den ganzen Elektrolyten gleichmäßig durchfließt, d. h. man füllt den Elektrolyten in ein zylindrisches oder prismatisches Glasrohr ein, dessen Endflächen ganz von den Elektroden gebildet werden.

Eine weitere wichtige Frage richtet sich darauf, ob eine Elektrode über ihre ganze Fläche hin gleichmäßig vom Strome getroffen wird oder nicht, also ob die Stromdichte über die ganze Elektrode dieselbe ist. Die Erfahrung lehrt, daß dies im allgemeinen nicht der Fall ist, daß vielmehr auch von Elektroden in Elektrolyten hinein der Strom ähnlich wie sonst für seinen Austritt Spitzen und Kanten bevorzugt, also vor allem am Rande von Elektroden höhere Stromdichte herrscht als in der Mitte; ganz besonders klein ist natürlich die Stromdichte stets in der Mitte der von der Gegenelektrode abgewandten Seite einer Elektrode, wohin die Stromlinien den weitesten Weg haben.

Will man auf einer Elektrode möglichst gleichmäßige Stromdichte haben, so ordnet man diese zweckmäßig symmetrisch zwischen zwei einander parallel angeordnete und geschaltete Gegenelektroden, oder man umgibt sie symmetrisch mit einer Gegenelektrode, etwa so, daß man die Elektroden als zwei konzentrische Zylinder annimmt. Im ersteren Falle erreicht man eine weitere Steigerung der Gleichmäßigkeit der Stromdichte, wenn man den Rand möglichst klein zur Elektrodenfläche macht, diese also kreisförmig, oder wenn rechteckig, möglichst groß gestaltet. Bei elektrolytischen Vorgängen, welche sehr empfindlich von der Stromdichte abhängen, sind gelegentlich mit allzu kleinen rechteckigen Elektroden gewonnene Versuchsergebnisse aus diesen Gründen nicht ohne weiteres auf größere Verhältnisse übertragbar.

Der Leitungswiderstand einer Strombahn wird stets erheblich gesteigert, wenn diese zur Verhinderung der Vermischung der an der Kathode und an der Anode entstehenden Produkte ein poröses Diaphragma eingeschaltet wird. Der Widerstand, welchen dieser dem Stromdurchtritt bietet, wird unter sonst gleichen Bedingungen von der durchschnittlichen Länge der Porenkanäle und ihrem relativen Gesamtquerschnitt abhängen. Den letzteren kann man oft wenigstens annäherungsweise aus dem durch die Aufnahmefähigkeit des Diaphragmas für Wasser bestimmten Porenvolumen bestimmen. Doch ist stets zu bedenken, daß kurze und weite Poren ein gleiches Volumen wie lange und enge Poren haben können. In der Regel überwiegt die letztere Form, um so besser kann ein Diaphragma seine Aufgabe erfüllen, das freiwillige Ineinanderdiffundieren der auf seinen beiden Seiten vorhandenen Flüssigkeiten zu verhindern, um so größer ist aber auch sein Widerstand. Die hierauf beruhenden Eigenschaften von Diaphragmen kann man annäherungsweise messen, dadurch, daß man eine Scheibe von gegebener Größe aus einem Diaphragma herstellt, sie mit einer Wassersäule von bestimmter Höhe beschichtet, und die durch die Flächeneinheit des Diaphragmas in der Zeiteinheit bei bestimmter Temperatur hindurchtretende Wassermenge ermittelt. Diese auf 1 cm Druckhöhe umgerechneten Werte geben die Durchlässigkeit des Diaphragmas; diese gestattet, zusammen mit dem Porenvolumen eine Diaphragmenart gegenüber einer anderen gut zu kennzeichnen¹⁾.

Außerdem müssen die Diaphragmen gegen die chemischen Einflüsse saurer oder alkalischer Elektrolyte widerstandsfähig sein. In dieser Hinsicht lassen die

¹⁾ M. LE BLANC, Zeitschr. Elektroch. 7, 653 (1901). A. TARDY und P. A. GUYE, Journ. Chim. phys. 2, 79 (1904).

gewöhnlich im Laboratorium benutzten Diaphragmen aus gebranntem Ton wünschen übrig. Unter ihnen sind als verhältnismäßig widerstandsfähig durch hohe Feinheit und Gleichmäßigkeit ihrer Poren ausgezeichnet die in der Berliner Porzellanmanufaktur zuerst von W. PUKALL hergestellten, sehr hart gebrannten Tondiaphragmen; doch sind auch sie oberhalb 50° durch Salzsäure wie die Alkalien erheblich angreifbar. Diaphragmen, welche gegen heiße Alkalien beständig sind, stellt die Technik aus Portlandzement her, wie wir später sehen werden. Erhebliche Alkalibeständigkeit besitzen auch Diaphragmen, welche aus gebranntem Asbest bereitet sind¹⁾. Die Herstellung säurebeständiger Tondiaphragmen führte LE BLANC²⁾ durch, zusammen mit VILLEROY & BOCH in Mettlach, mit einer stark sauren Tonmasse. Neuerdings ist es M. BUCHNER³⁾ gelungen, aus Kaolin und dem bei der Reduktion von Chromoxyd durch Aluminium nach H. GOLDSCHMIDTS Verfahren abfallenden künstlichen Korund eine Diaphragmasubstanz zu bereiten, welche von Säuren überhaupt nicht angegriffen wird. Der Widerstand guter Diaphragmen kann bei einer Wandstärke derselben von 5 mm so niedrig gehalten werden, daß das Diaphragma bei 0,02 Ampere auf 1 qcm seiner Fläche bei 20° nicht mehr als 0,15 bis 0,20 Volt verbraucht, wenn der Elektrolyt 20prozentige Schwefelsäure ist.

Welche großen Unterschiede im Porenvolumen wie in der Durchlässigkeit bei Diaphragmen vorkommen, zeigen folgende Bestimmungen von A. TARDY:

Art des Diaphragmas		Porenvolumen in % des scheinbaren Volumens des Diaphragmas	Durchlässigkeit in der Stunde auf 1 qdm Diaphragmenfläche
Gebrannter Asbest		53,4	1,41 (bei 13—16°)
VILLEROY & BOCH	1	32,2	
	2	69,3	0,038 (bei 13—15°)
PUKALL	1	31,4	
	2	28,3	
	3	22,9	0,243 (bei 19—22°)

2. Einfluß der Natur und Beschaffenheit des Elektrolyten auf den Widerstand.

a) Das spezifische Leitvermögen und seine Bestimmung.

Nach der für den Leitungswiderstand S. 4 gegebenen Formel $W = r \frac{l}{f}$ ist er vor allem abhängig von der Größe r , welche durch die Natur der Elektrolyten gegeben ist, und deren Erforschung für die Erkenntnis der letzteren von großer Bedeutung gewesen ist. Man nennt die Größe r den spezifischen Widerstand. Die wichtigsten für ihn maßgebenden Größen sind die Konzentration des Elektrolyten und die Beweglichkeit von dessen Ionen. Man pflegt der rechnerischen Bequemlichkeit wegen seine Reziproke $\frac{1}{r}$ zu gebrauchen, und nennt diese das spezifische Leitungsvermögen κ .

$$\kappa = \frac{1}{r} = \frac{l}{Wf}$$

¹⁾ BERNFELD in Leipzig-Plagwitz.

²⁾ Zeitschr. Elektroch. 7, 290 (1900).

³⁾ Zeitschr. angew. Ch. 1904, 985.

Ist W hierin in Ohm gemessen, so ist κ in reziproken Ohm gegeben. Der Wert von κ ist aus einer Messung von W bestimmt, wenn l und f in festgesetzten Einheiten gemessen werden. Nach F. KOHLRAUSCH'S Vorgange mißt man l in cm, f in qcm; dann ist also das spezifische Leitvermögen dasjenige Leitvermögen, welches ein Elektrolyt gibt, wenn er als Würfel von 1 cm Kantenlänge vorliegt, zwischen zwei Gegenseiten des Würfels von je 1 qcm Fläche von den Elektroden getrennt werden. Die Einheit des Leitvermögens ist dann gegeben durch das Leitvermögen eines Elektrolyten, welcher in einem Würfel von 1 cm Kante und 1 qcm Querschnittfläche 1 Ohm Widerstand gibt; die bestleitenden wässerigen Säurelösungen haben bei 40° solches Leitvermögen.

Früher hat man das Leitvermögen der Elektrolyte ähnlich dem der metallischen Widerstände stets verglichen mit dem des Quecksilbers in einer Schicht von 106,3 cm Länge und 1 qmm Querschnitt; die auf diese Dimensionen bezogene Einheit ist aber $\frac{1}{10630}$ der auf den Centimeterwürfel bezogenen. Da das Leitvermögen

von Elektrolyte bezogen auf Quecksilber aber stets sehr kleine Bruchteile der Einheit geben würde, ist es zweckmäßig, die größere Einheit, bezogen auf den Centimeterwürfel, zu benutzen.

Die zur Ermittlung des Leitvermögens erforderliche Messung von Elektrolytwiderständen führt man nach dem oben (S. 21) beschriebenen Verfahren mit Wheatstoneschen Brücke aus. Da aber hierbei, wenn, wie gewöhnlich bei Messung von Metallwiderständen, Gleichstrom benutzt würde, die gesamte in dem Elektrolyten vom Strome zu leistende Arbeit mit derjenigen, welche er zur Überwindung irgend eines Metallwiderstandes leistet, verglichen würde, so muß die Anordnung so geändert werden, daß die auf chemische Arbeit in der Zelle kommenden Arbeitsbeträge ausgeschaltet werden. Es gelingt dies, wenn Wechselstrom angewendet, durch welchen an den Elektroden in jedem Augenblicke im vorangehenden hervorgerufenen chemischen Veränderungen wieder aufgehoben werden, so daß in der Zelle überhaupt keine chemische Arbeit des Stromes gleich Null ist und seine geleistete Arbeit nur in Widerstandsüberwindung besteht. Man benutzt daher zur Messung von Elektrolytwiderständen ein Induktorium J (Fig. 38) und setzt dessen Sekundärstrom in die Wheatstonesche Brücke. Zur Erkennung der Stromlosigkeit dient das Telephon F , welches schweigt, sobald auf

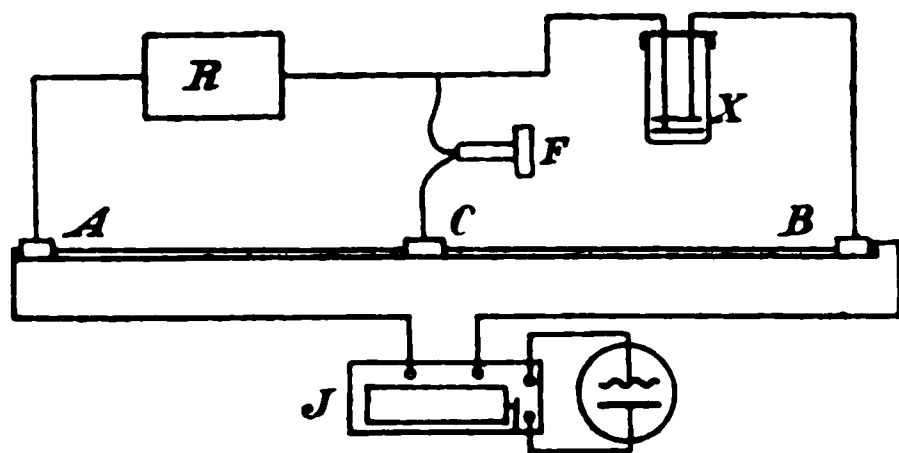


Fig. 38.

Meßdraht AB durch den Gleitkontakt C der Punkt erreicht ist, daß zwischen dem bekannten Widerstand R und dem zu messenden X das Verhältnis $R : X = AC : CB$ herrscht. Dieses Verfahren ist 1879 von F. KOHLRAUSCH¹⁾ ausgearbeitet worden und hat hohe wissenschaftliche Bedeutung und große Tragweite erlangt.

Die Gefäße, in welchen Elektrolytwiderstände gemessen werden, sind Glasgefäße mit zwei einander gegenüberstehenden Platinelektroden. Ihre Form ist nach dem verfolgten Zweck eine wechselnde. So dient Form a (Fig. 39) für relativ schlecht leitende, Form b für gut leitende Lösungen, Form c stellt eine Tauchelektrode vor zur Widerstandsuntersuchung stromdurchflossener Lösungen. Um möglichst vollkommen die chemische Arbeit an den Elektroden auszuschließen, überzieht man sie elektrolytisch mit Platinschwarz, indem man sie einige Minuten

¹⁾ Wiedem. Ann. 11, 653 (1880); s. a. F. KOHLRAUSCH und L. HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte S. 5—8.

in einer 3prozentigen Lösung von kristallisierter Platinchlorwasserstoffsäure (Platin in 100 ccm), der $\frac{1}{40}\%$ Bleiacetat zugefügt ist, zur Kathode man den Strom auf schwache Gasentwicklung an der Kathode einstellt.

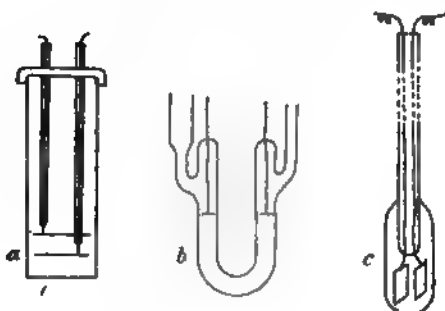


Fig. 39.

Zur Ermittlung der spezifischen Leitfähigkeit müßte man nun die Längen und Querschnitt der Strombahn in den verwendeten Widerstandsgefäßen kennen. oft kaum zu lösende Aufgabe, man aber dadurch, daß man das spezifische Leitvermögen einer immer leicht genau herstellbaren Lösung, indem man ihren Widerstand in einem Gefäß von genau zu ermittelnden Dimensionen der Strombahn, etwa in einem zylindrischen Rohr bestimmte,

den Querschnitt der Elektroden ausfüllten. Bringt man nun die gleiche Lösung in irgend ein Widerstandsgefäß und ermittelt ihre Leitfähigkeit in diesem, so erhält man ein Division dieses Wertes in den der vorher festgestellten spezifischen Leitfähigkeit einen Faktor, mit welchem multipliziert jede im gleichen Gefäß gemessene Leitfähigkeit einer anderen Lösung gleich deren spezifischer Leitfähigkeit wird. Faktor nennt man die Widerstandskapazität des Widerstandsgefäßes; sei er x sei in diesem Widerstandsgefäß für eine Lösung vom spezifischen Leitvermögen κ der Widerstand W Ohm ermittelt, so ergibt sich:

$$x = C \cdot \frac{1}{W} \text{ reziproke Ohm.}$$

Für die Ermittlung der Widerstandskapazität werden gewöhnlich Chlorid-Lösungen benutzt; ihr spezifisches Leitvermögen ist wie das von anderen gelösten Lösungen von KOHLRAUSCH, HOLBORN und DIESELHORST¹⁾ festgestellt:

	x bei 0°	x bei 18°	x bei 25°
$\frac{1}{1}\text{-n-KCl}$	0,06541	0,09822	0,11180
$\frac{1}{10}\text{-n-KCl}$	0,00715	0,01119	0,01288
$\frac{1}{50}\text{-n-KCl}$	0,001521	0,002397	0,002765
$\frac{1}{100}\text{-n-KCl}$	0,000776	0,001225	0,001413.

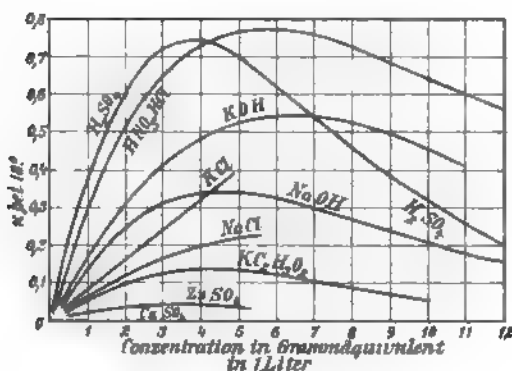


Fig. 40.

Zahlreiche Messungen verschiedensten Elektrolyten ergeben, daß die Leitfähigkeit wässriger Lösungen abhängt von der Natur des gelösten Stoffes, seiner Konzentration und der Temperatur. Gegen Änderung der letzteren ist das Leitvermögen der Elektrolyte sehr empfindlich. Jede Messung muß daher bei konstanter Temperatur gehalten werden, durch Einstellen des Widerstandsgefäßes in einen Thermostaten. Bei konstanter Temperatur besteht der Einfluß der Konzentration der Lösung auf das

Leitvermögen darin, daß es mit steigender Konzentration ansteigt, aber, wie se

¹⁾ Wiedem. Ann. 64, 417 (1898).

nden Werte für Chlorkalium zeigen, langsamer als diese. Bezeichnen wir eine Konstante, welche nur von der Natur des gelösten Stoffes abhängt, dessen Konzentration, so gilt $\kappa = c\alpha L$, wo α ein Faktor < 1 ist. Dieser sich als selbst mit der Konzentration veränderlich, und zwar mit ihrem n abnehmend. Für Elektrolyte, welche in sehr hoher Konzentration herzu-sind, geht $c\alpha$, also auch κ durch ein Maximum. Die Änderungen des nögens und seine Beträge für einige häufig gebrauchten Elektrolyte bei ender Konzentration zeigen die Kurven in Fig. 40. Man sieht hier z. B., : Kurve für Schwefelsäure von der nahezu auf Null liegenden Leitfähigkeit ssers zu der auf etwa gleicher Tiefe liegenden Leitfähigkeit reiner Schwefel-rückstrebt, nachdem sie einen Höchstwert durchlaufen hat. Bei Chlor-ist die Lösung gesättigt, ehe das Maximum der Leitfähigkeit erreicht ist. ie Widerstände in Ohm, welche 1 cm-Würfel einiger oft gebrauchten lyte bei 18° bietet, sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt:

Lösung	100 ccm der Lösung ent-halten	κ	r in Ohm
1-n- H_2SO_4	4,9 g H_2SO_4	0,20	5,0
2-n- H_2SO_4	9,8 g "	0,36	2,78
5-n- H_2SO_4	24,5 g "	0,68	1,47
1-n- KOH	5,61 g KOH	0,185	5,41
2-n- KOH	11,2 g "	0,32	3,12
1-n- $NaOH$	4,0 g $NaOH$	0,15	6,67
2-n- $NaOH$	8,0 g "	0,25	4,0
1-n- KCl	7,45 g KCl	0,098	10,2
2-n- KCl	14,9 g "	0,185	5,41
3-n- KCl	22,35 g "	0,265	3,77
1-n- $NaCl$	5,85 g $NaCl$	0,074	13,5
2-n- $NaCl$	11,7 g "	0,129	7,75
4-n- $NaCl$	23,4 g "	0,197	5,08
1-n- $AgNO_3$	16,997 g $AgNO_3$	0,0678	14,73
1-n- $\left\{ \begin{array}{l} CuSO_4 \\ ZnSO_4 \\ NiSO_4 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 12,48 \text{ g } CuSO_4, 5 H_2O \\ 14,37 \text{ g } ZnSO_4, 7 H_2O \\ 14,04 \text{ g } NiSO_4, 7 H_2O \end{array} \right\}$	0,025	40,0
2-n- K_2CO_3	13,83 g K_2CO_3	0,125	8,02
2-n- Na_2CO_3	10,61 g Na_2CO_3	0,079	12,66

as Äquivalent-Leitvermögen und die Kohlrauschschen Gesetze. n bestvergleichbarer Form treten die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen r und lassen am klarsten die das elektrische Leitvermögen der Lösungen schenden Gesetze erkennen, wenn man das Leitvermögen auf ein Gramm-lent bezieht. Bezeichnet man mit η die in 1 ccm vorhandene Zahl von mäuivalenten (in einer Normallösung ist also $\eta = 0,001$) und dividiert da-a κ , so erhält man das Äquivalent-Leitvermögen $A = \frac{\kappa}{\eta}$. Ist φ die l ccm, in der ein Grammäquivalent gelöst ist, so ist $\eta = \frac{1}{\varphi}$, d. h. $A = \kappa \cdot \varphi$. gelangt also zum Äquivalent-Leitvermögen, wenn man das spezifische Leit-

vermögen mit der Anzahl ccm multipliziert, in welcher in der betreffenden Lösung ein Grammäquivalent vorhanden ist. Man würde einen solchen Wert für das Leitvermögen beobachten, wenn man dasselbe für die vorliegende Lösung zwischen in 1 cm Entfernung voneinander stehenden Elektroden untersuchte, wenn derselben φ qcm groß wäre. Dann befindet sich zwischen diesen Elektroden stets ein Grammäquivalent des gelösten Stoffes, und das so gefundene Leitvermögen ist dasjenige, welches ein Grammäquivalent des gelösten Stoffes der Lösung erteilt. Oben ergab sich als Beobachtungsergebnis $\kappa = c\alpha L$; setzt man $c = \eta$, so ergibt sich:

$$\Lambda = \alpha L.$$

Da hierin, wie wir sahen, α ein Faktor ist, welcher mit der Verdünnung der Lösung wächst, so folgt als Beobachtungsergebnis, daß die Äquivalentleitfähigkeit eines Stoffes mit zunehmender Verdünnung der Lösung ansteigt, während das spezifische Leitvermögen (abgesehen von sehr konzentrierten Lösungen) mit wachsender Konzentration größer wird.

Über den Betrag und die Änderungen des Äquivalent-Leitvermögens einer Anzahl von Elektrolyten bei verschiedenen Konzentrationen gibt die folgende Übersicht Auskunft.

Normalität der Lösung = 1000 η	<i>KCl</i>	<i>AgNO₃</i>	$\frac{1}{2}$ <i>CuSO₄</i>	<i>KOH</i>	<i>NH₃</i>	<i>HCl</i>	<i>C₂</i>
0,0001	129,07	115,01	113,3	—	66	—	10
0,0002	128,77	114,56	111,1	—	53	—	8
0,0005	128,11	113,88	106,8	—	38,0	—	5
0,001	127,34	113,14	101,6	234	28,0	377	4
0,002	126,31	112,07	93,4	233	20,6	376	3
0,005	124,41	110,03	81,5	230	13,2	373	2
0,01	122,43	107,80	72,2	228	9,6	370	1
0,02	119,96	105,60	63,0	225	7,1	367	1
0,03	—	—	57,4	222	5,8	364	—
0,05	115,75	99,50	51,4	219	4,6	360	—
0,1	112,03	94,33	45,0	213	3,3	351	—
0,2	107,96	—	39,2	206	2,30	342	—
0,3	—	—	35,5	203	1,83	336	—
0,5	102,41	77,5	30,8	197	1,35	327	—
1,0	98,27	67,6	25,8	184	0,89	301	—
2,0	—	—	20,1	160,8	0,532	254	—

Diese Beobachtungsergebnisse lassen die Gesetzmäßigkeit erkennen, daß das Äquivalent-Leitvermögen von Salzen, Basen oder Säuren mit zunehmender Verdünnung ansteigt, und zwar anfangs verhältnismäßig schneller, später immer langsamer.

Bei manchen Stoffen, wie bei *KCl*, *AgNO₃*, *KOH*, *HCl* sind in der Übersicht angeführten Verdünnungen die Änderungen des Leitvermögens so gering, daß dasselbe in diesen Verdünnungen als nahezu konstant und unabhängig vom Verdünnungsgrade erscheint. Bezeichnen wir mit der Konstante den in höchster Verdünnung erreichten Grenzwert, so wird in solchem Falle aus den Beobachtungen abgeleiteten Formel $\Lambda = \alpha L$ sehr angenähert Λ

$\alpha = 1$, d. h. die der subjektiven Eigentümlichkeit der verschiedenen Elektrolyten bezug auf ihr Leitvermögen Rechnung tragende Konstante ist gleich dem Äquivalent-Leitvermögen in solchen Verdünnungen, in denen dasselbe sich nicht ändert. Streng genommen wird dies erst in unendlicher Verdünnung ganz richtig sein; man bezeichnet daher diesen Wert von Λ als Λ_∞ . Bei solchen Elektrolyten, bei denen Λ in sehr hoher Verdünnung sich nur noch sehr wenig ändert, kann Λ_∞ durch graphische Extrapolation oder genauer durch ein von KOHLRAUSCH erfolgreich angewandtes Berechnungsverfahren gefunden werden. Diese Werte zeigen nun eine zweite wichtige, ebenfalls von KOHLRAUSCH zuerst entdeckte Gesetzmäßigkeit, welche in der folgenden Übersicht hervortritt¹⁾.

 Λ_∞ bei 18°.

	<i>K</i>	<i>Na</i>	<i>Li</i>	<i>Tl</i>
<i>Cl</i>	130,10	108,99	98,88	131,47
<i>NO₃</i>	126,50	105,83	95,18	127,75
<i>SO₃</i>	98,49	77,42	67,36	—
<i>F</i>	111,85	90,15	—	112,5

Vergleicht man die Λ_∞ -Werte für zwei Salze, welche verschiedene Kationen aber das gleiche Anion enthalten, miteinander, so sieht man, daß stets nahezu die gleiche Differenz zwischen ihnen besteht, gleichgültig, welches das gleiche Anion ist. Dasselbe ist der Fall, wenn man zwei Salze mit verschiedenen Anionen aber gleichem Kation miteinander vergleicht. Ein solches Verhalten ist nur dann möglich, wenn ein Kation oder Anion stets denselben Anteil am Werte von Λ_∞ besitzt, gleichgültig, welches sein Partner ist, daß also Λ_∞ sich additiv aus zwei Anteilen zusammensetzt, von denen der eine nur vom Kation, der andere nur vom Anion bestimmt ist. Die Anteile, welche Kation und Anion am Leitvermögen eines Elektrolyten, an dem von ihm bewirkten Stromtransport, nehmen, sind nun ihre Beweglichkeit, ihre Wanderungsgeschwindigkeit. Diese Größen bezeichnen wir oben mit l_A und l_K . Wir folgern also aus den vorliegenden Messungen:

$$\Lambda_\infty = l_A + l_K ,$$

h. das Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung ist gleich der Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten von Anion und Kation. Andererseits besagt dies Gesetz auch, daß in unendlicher Verdünnung Anion und Kation ganz unbeeinflusst voneinander den Stromtransport besorgen; man nennt es daher auch das Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen.

Diese Gesetzmäßigkeiten ergeben sich nun auch ohne weiteres als Folgerungen aus der elektrolytischen Dissoziationstheorie. Nach dieser ist ja von einem in Wasser gelösten Elektrolyten nur ein gewisser Bruchteil in seine Ionen gespalten, welcher mit steigender Verdünnung wächst und sich immer langsamer diesem Wert 1 nähert; dieser Bruchteil wurde als der Dissoziationsgrad γ bezeichnet. Für den Stromtransport kommen nun allein die Ionen in Betracht, nur der in diese zerfallene Bruchteil einer Salzmolekel vermag zu wirken. Erst wenn eine solche vollständig in ihre Ionen gespalten ist, also bei sehr hoher Verdünnung, kann sie ihr Leitvermögen vollkommen, mit dessen höchstem Betrage, vorher nur zu einem Bruchteil dieses Höchstwertes, betätigen, und dieser Bruchteil ist durch den Dissoziationsgrad gegeben. Wenn oben $\Lambda = \alpha \Lambda_\infty$ abgeleitet wurde, so ergibt sich also, daß der mit der Verdünnung wachsende Faktor α nichts anderes als der Dissoziationsgrad γ (vgl. S. 54) ist.

¹⁾ F. KOHLRAUSCH und M. E. MALTBY Abhdlg. d. Phys. Techn. Reichsanstalt 3, 157 und Ber. d. Berl. Ak. 1899, 665; F. KOHLRAUSCH, ebenda 1900, 1002; F. KOHLRAUSCH und H. VON STEINWEHR ebenda 1902, 581.

Damit sind die für das elektrische Leitvermögen geltenden G folgendermaßen zu formulieren:

- (1) $\Lambda_{\infty} = l_A + l_K$
- (2) $\Lambda = \gamma(l_A + l_K)$
- (3) $\kappa = \eta \gamma (l_A + l_K)$

Durch Division von (2) und (1) folgt:

$$(4) \quad \gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}},$$

man kann also γ , dessen Bestimmung z. B. aus der Gefrierpunktserniedrigung oben erörtert wurde, ebensogut aus der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrolyten finden, falls Λ_{∞} bekannt ist. Auf diesen voneinander ganz unabhängigen Werten sind für γ in zahlreichen Fällen gut übereinstimmende Werte gefunden.

Hierin liegt eine wichtige Stütze für die elektrische Dissoziationstheorie, tatsächlich gehörten die von KOHLRAUSCH für die Leitfähigkeit der Elektrolyten gefundenen Gesetzmäßigkeiten zu den wichtigsten Grundlagen, auf denen ARRHENIUS seine Theorie aufbaute.

c) Die Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeiten und von

Bei solchen Elektrolyten, deren Äquivalent-Leitvermögen, wie es bei CuSO_4 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, NH_3 in der Tabelle angeführt wurde, auch in hochverdünnten Lösungen noch stark mit der Verdünnung sich ändert, ist auch in diesen Verdünnungen die Dissoziation noch eine unvollkommene, in höheren Konzentrationen also eine nur geringfügige. Daher leiten diese Körper selbst in größerer Verdünnung nur wenig. Für solche Elektrolyte aber, bei denen Λ in den der Messung noch zugänglichen Verdünnungen kaum mehr ansteigt, man also Λ_{∞} zuverläßig ermitteln kann, gewinnt man für die Größen l_A und l_K , deren Verhältnis je Äquivalent durch die Überführungszahl gegeben ist:

$$\frac{1 - n}{n} = \frac{l_K}{l_A}.$$

eine zweite Gleichung mit der experimentell bestimmbaren Größe Λ_{∞} ,

$$\Lambda_{\infty} = l_A + l_K,$$

und kann somit die Wanderungsgeschwindigkeiten selbst finden, und zu gleichem Maß, in welchem Λ_{∞} gemessen ist, d. h. in reziproken Ohm.

Von KOHLRAUSCH und v. STEINWEHR sind auf diese Weise für eine Reihe von Kationen und Anionen die Wanderungsgeschwindigkeiten ermittelt. Bei 18° sind gefunden:

Kationen: l_K bis 18° in reziproken Ohm		Anionen: l_A bei 18° in reziproken Ohm			
Li^+	33,44	F^-	46,64	BrO_3^-	46,2
Na^+	43,55	Cl^-	65,44	ClO_4^-	64,7
K^+	64,67	Br^-	67,63	IO_4^-	47,7
Rb^+	67,6	I^-	66,40	MnO_4^-	53,4
Cs^+	68,2	SCN^-	56,63	CHO_2^-	46,7
NH_4^+	64,4	NO_3^-	61,78	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	35,0
Ti^+	66,00	ClO_3^-	55,03	$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^-$	31,0
Ag^+	54,02	IO_3^-	33,87	$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^-$	27,6
H^+	329,8 ¹⁾	OH^-	174	$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2^-$	25,7
$\frac{1}{2}\text{Zn}^{++}$	45,6	$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{--}$	68,7	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2^-$	24,3

¹⁾ Nach A. A. NOYES und G. V. SAMMET, Zeitschr. phys. Ch. 43, 72 (1908).

Für 25° seien folgende Werte angegeben:

$$\begin{array}{ll} Na^+ & 50,98 \quad Cl^- & 75,8 \\ K^+ & 74,49 \quad OH^- & 219 \\ H^+ & 364,9^1) \end{array}$$

Man sieht, daß im Wasser unter allen Ionen diejenigen des Wassers am schnellsten wandern; im Vergleich damit zeigen andere Kationen und Anionen nur kleine Unterschiede in der Beweglichkeit, insbesondere werden diese Differenzen immer kleiner, je atomreicher die Anionen organischer Säuren (und die Kationen organischer Basen) werden. Durch Addition der hier gegebenen Werte von l_K und l_A können nun die Werte von Λ_∞ für solche Elektrolyte berechnet werden, deren Dissoziation auch in der höchsten für Leitfähigkeitsmessungen in Betracht kommenden Verdünnung noch unvollständig ist; so ergibt sich z. B. für Essigsäure $\Lambda_\infty = 329,8 + 35,0 = 364,8$. In anderen Fällen ist folgendes Verfahren zur Ermittlung von Λ_∞ anzuwenden:

Es ist

$$\begin{aligned} \Lambda_{\infty HCl} &= l_{H^+} + l_{Cl^-} \\ \Lambda_{\infty NaCl} &= l_{Na^+} + l_{Cl^-} \end{aligned}$$

Um die Differenz $l_{H^+} - l_{Na^+} = 286,25$ bei 18° und 313,92 bei 25° wird sich nun stets Λ_∞ einer einbasischen Säure von Λ_∞ ihres Natriumsalzes unterscheiden. Tatsächlich kann man nun stets Λ_∞ für Natriumsalze bestimmen, und aus diesem Wert somit Λ_∞ der zugehörigen Säure ermitteln. Ebenfalls sind oft für Chloride von Basen, deren Λ_∞ nicht bestimmbar sind, die Werte von Λ_∞ zu ermitteln; durch Addition der letzteren zu $l_{OH^-} - l_{Cl^-} = 108,6$ bei 18° und 143,2 bei 25° kann auch hier wieder Λ_∞ für schwach dissoziierte Basen ermittelt werden.

Andererseits gestatten die oben angegebenen Werte von l_K und l_A die Löslichkeit sehr schwer löslicher Salze aus der Leitfähigkeit ihrer gesättigten wässerigen Lösungen zu finden.²⁾ Diese ist $\kappa = \eta \gamma (l_A + l_K)$. Da in so hoch verdünnten Lösungen $\gamma = 1$ gesetzt werden kann, so ergibt sich η , die Äquivalentkonzentration in 1 ccm, wenn man κ bestimmt und l_A und l_K bekannt sind. So wurde z. B. für $AgCl$ bei 19,95° von BÖTTGER $\kappa = 1,33 \times 10^{-6}$ gefunden; da bei 20° $l_{Ag^+} + l_{Cl^-} = 125,5$, so ist 1000η , also die in 1 Liter der gesättigten Chlorsilberlösung vorhandene Anzahl Mol $AgCl = 1,06 \cdot 10^{-6}$; ähnlich folgt für $AgBr$ aus $\kappa_{20^\circ} = 0,057 \times 10^{-6}$, daß hier $1000 \eta = 4,5 \cdot 10^{-7}$ ist.

Die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen wurden oben in reziproken Ohm angegeben. Ihre Werte in $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ erhält man nach folgender Überlegung:

Denken wir uns zwei einander parallel angeordnete Elektroden in 1 cm Entfernung und von solcher Oberfläche, daß die 1 Grammäquivalent eines Elektrolyten, z. B. KCl , enthaltende Lösungsmenge zwischen ihnen Platz findet; zwischen den beiden Grenzflächen der Lösung bestehe ein Potentialabfall von 1 Volt. Würden unter dessen Einfluß 96540 Coulombs in 1 Sekunde die Lösung passieren, d. h. ein Strom von 96540 Ampere, so müßten, wenn wir der Einfachheit halber einmal K^+ und Cl^- als gleich schnell wandernd annehmen, in einer Sekunde je ein Grammion Kalium und Chlor an der Elektrode zur Entladung gelangen, d. h. die mittlere Geschwindigkeit jeder dieser Ionenarten müßte $\frac{1}{2}$ cm betragen. Geht nun tatsächlich unter den gedachten Bedingungen ein Strom von kleinerer Stärke als 96540 Ampere, etwa J Ampere, durch die Lösung, so kann das nur

¹⁾ Nach NOYES und SAMMET a. a. O.

²⁾ F. KOHLRAUSCH und F. ROSE, Ber. d. Berl. Ak. 1893, 453; Zeitschr. phys. Ch. 12, 234 (1893); A. F. HOLLEMAN, ebenda 12, 125 (1893); F. KOHLRAUSCH und F. DOLEZALEK, Ber. d. Berl. Ak. 1901, 1018; F. KOHLRAUSCH, Zeitschr. phys. Ch. 44, 197 (1893); W. BÖTTGER, ebenda 46, 521 (1903); F. KOHLRAUSCH, ebenda 50, 355 (1904).

daher rühren, daß jedes Ion nicht eine mittlere Geschwindigkeit von $\frac{1}{2}$ cm, beide Ionen zusammen also nicht von 1 cm, sondern tatsächlich eine geringere, etwa V besitzen. Es verhält sich dann: $V:1 = J:96540$. Da aber $J = \frac{\text{Spannungsabfall}}{\text{Widerstand}}$ ist, also hier $= \frac{1}{W}$, und die Lösung 1 Grammäquivalent

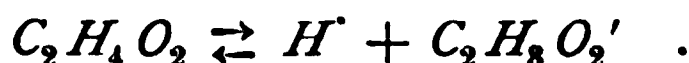
enthält, so folgt $J = A$, d. h. $V = \frac{A}{96540} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$. V ist hier die unter 1 Volt betätigte Summe der Ionengeschwindigkeiten; um die Geschwindigkeit jedes Ions zu erhalten, ist V im Verhältnis $l_K:l_A$ zu teilen. So ergeben sich z. B. bei 18° die Wanderungsgeschwindigkeiten:

$$\begin{aligned} l_K \text{ für } Na^+ &= 0,00045 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} & l_A \text{ für } Cl^- &= 0,00067 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \\ K^+ &= 0,00066 \text{ „} & NO_3^- &= 0,00064 \text{ „} \\ H^+ &= 0,00342 \text{ „} & OH^- &= 0,00180 \text{ „} \end{aligned}$$

unter der Spannung von 1 Volt auf 1 cm der Strombahn. Ist die Spannung $= p$ Volt/1 cm, so sind die Geschwindigkeiten p mal so groß als obige Werte, was gleichbedeutend damit ist, daß zur Erzielung des Durchtritts einer bestimmten Strommenge durch einen Leiter um so mehr Spannung erforderlich ist, je schneller der Durchtritt erfolgen, je höher die Stromstärke sein soll. Durch besondere Messungen sind diese hier berechneten und, wie man sieht, nicht eben großen Ionengeschwindigkeiten tatsächlich bestätigt gefunden worden.

d) Der Dissoziationsgrad der Elektrolyten und OSTWALDS Verdünnungsgesetz.

Betrachten wir einen binären Elektrolyten, z. B. Essigsäure, so herrscht in ihm das Dissoziationsgleichgewicht:



Bezeichnet c die Konzentration des nicht dissoziierten Anteils, c_1 diejenige jedes der Ionen, so gilt nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{c_1^2}{c} = K,$$

wo K die Dissoziationskonstante bedeutet. Sei φ das Volumen in ccm, in welchem 1 Grammäquivalent gelöst ist, und sei γ der Dissoziationsgrad, so ist $c = \frac{1-\gamma}{\varphi}$ und $c_1 = \frac{\gamma}{\varphi}$, also:

$$\frac{\gamma^2}{\varphi(1-\gamma)} = K.$$

Da nun

$$\gamma = \frac{A}{A_\infty}$$

ist, so folgt:

$$\frac{A^2}{\varphi(A_\infty - A)A_\infty} = K.$$

Dieses von OSTWALD zuerst abgeleitete, als das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz bezeichnete, Gesetz ist durch die auf mehrere Hunderte mäßig dissoziierter organischer Säuren und Basen ausgedehnten Untersuchungen OSTWALDS und seiner Schüler in großem Umfange bestätigt worden¹⁾, indem die

¹⁾ W. OSTWALD, Zeitschr. phys. Ch. 2, 270 (1888); 3, 170, 241, 369 (1889); P. WALDEN, ebenda 8, 433 (1891); 10, 563, 638 (1892); W. A. SMITH, ebenda 25, 144, 193 (1898); G. BREDIG, ebenda 13, 191, 289 (1894) u. a.

nach ermittelten Werte für K bei gegebener Temperatur sich als von der Verdünnung tatsächlich unabhängige Gleichgewichtskonstanten ergaben. Die Konstante K erwies sich nach einer Reihe interessanter Gesetzmäßigkeiten von der Konstitution der untersuchten Säuren abhängig. Doch soll hier auf diese Einzelheiten nicht eingegangen werden.

Sehr wichtig ist es nun aber, daß für Salze sowie für Mineralsäuren und organische Basen das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz nicht zutrifft. Falls man auch bei den Ionen dieser Stoffe das einfache Massenwirkungsgesetz, aus welchem es abgeleitet wurde, als gültig ansieht, erklärt man diese Abweichung durch die Annahme, daß die außerdem bei der Herleitung benutzte Formel $\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}$ für

diese Stoffe keine genaue Gültigkeit hat. Da, wie wir sahen, die aus der Leitfähigkeit ermittelten Werte von γ ganz allgemein mit denjenigen übereinstimmen, welche aus dem osmotischen Druck für die Elektrolyte abgeleitet werden, so folgt, daß der in den Lösungen der Neutralsalze, der starken Säuren und Basen herrschende Zustand weniger einfach sein muß, als wir bisher zur Deutung der Abweichungen dieser Lösungen von den Gesetzen des osmotischen Druckes glaubten annehmen zu dürfen. Es ist einerseits möglich, daß zwischen Ionen und nicht dissoziierten Molekeln elektrostatische Wirkungen stattfinden, welche aber nur dann sich erheblich bemerkbar machen, wenn verhältnismäßig viel Ionen vorhanden, die Elektrolyte also stark dissoziiert sind. Andererseits kann bei Salzen sehr mannigfache Komplexsalzbildung eintreten; es könnte z. B. analog dem Karnallit $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, dessen Lösung sicherlich auch die Ionen K' und $MgCl_2'$ enthält, auch in Chlorkaliumlösungen K' und KCl_2' , in Kupfersulphat Cu'' und $Cu(SO_4)_2''$ existieren¹⁾.

Die Versuche, das Ostwaldsche Gesetz durch eine, andere Potenzen von Λ bzw. Λ_{∞} enthaltende Formel zu ersetzen²⁾, haben keine ganz befriedigenden Ergebnisse gezeitigt. Auch die vorläufigen Bemühungen, auf Grund der Annahme gegenseitiger elektrischer Beeinflussung von Ionen und Nichtelektrolyten die Theorie über die Zustände in den gedachten Lösungen auszubauen³⁾, stehen vielleicht auf zu einseitig physikalischem Standpunkte, haben jedenfalls bisher nur für stark verdünnte Lösungen⁴⁾ experimentelle Bestätigung gefunden, in denen die gedachten Komplexbildungen sehr gering sein müssen.

Man muß sich daher vorläufig darauf beschränken, daß die aus der Leitfähigkeit oder der Gefrierpunktserniedrigung berechneten Dissoziationsgrade von Salzen, anorganischen starken Basen und starken Mineralsäuren nur ungefähre Annäherungen aneinander, und zwar die Leitfähigkeitsmessungen meist etwas zu hohe Werte ergeben. Immerhin kann man aber aus den beobachteten Leitfähigkeiten wenigstens vergleichsweise einige Regeln ableiten, welche für den praktischen Gebrauch nicht unwichtig sind:

1. Die Salze der Alkalien, des Ammoniums, des einwertigen Thalliums und des Silbers sind in äquivalenter Lösung ungefähr gleich — und zwar stets in erheblichem Maße — dissoziiert; in 1,0-normaler Lösung berechnen sich für sie aus dem Leitvermögen zwischen 0,6 und 0,75 liegende Werte des Dissoziationsgrades.

2. Die Salze der alkalischen Erden sind etwas schwächer dissoziiert als die entsprechenden der Alkalimetalle.

3. Die Sulfate und Nitrate von Mg , Zn , Cd , Fe^{II} , Mn , Co , Ni , Cu , Pb , Sn^{II} sind etwa gleich stark, und zwar in normaler Lösung zu etwa 20% dissoziiert.

¹⁾ G. BREDIG, Zeitschr. phys. Ch. 13, 202 (1894); R. ABEGG und ST. LABENDZINSKI, Zeitschr. Elektroch. 10, 77 (1904).

²⁾ M. RUDOLPHI, Zeitschr. phys. Ch. 17, 385 (1895); J. H. VAN'T HOFF, ebenda 18, 300 (1905); W. D. BANCROFT, ebenda 31, 188 (1899).

³⁾ W. NERNST, ebenda 38, 487 (1901); H. JAHN, ebenda 41, 257 (1902).

⁴⁾ H. JAHN, ebenda 50, 129 (1904).

Ganz ähnliches gilt für die Chloride dieser Metalle, nur sind von diesen dasjenige des Zinks und namentlich das des Kadmiums erheblich schwächer dissoziiert als die der übrigen Metalle; Quecksilberchlorid ist fast gar nicht dissoziiert.

4. Die Salze von *Al*, *Cr* und *Fe^{III}* sind nur in geringem Maße dissoziiert.

5. Von den anorganischen Säuren sind die Halogenwasserstoffsäuren, Salpetersäure, Chlor-, Brom-, Jodsäure, Überchlor- und Überjodsäure bei gleicher Äquivalentkonzentration so weitgehend dissoziiert wie ihre Alkalisalze; etwas geringer ist der Dissoziationsgrad von Schwefelsäure und Phosphorsäure, während Flußsäure nur schwach, Cyanwasserstoffsäure, Kohlensäure, unterchlorige Säure, Schwefelwasserstoff aber außerordentlich wenig dissoziiert sind.

6. Die Essigsäure und ihre Homologen sind in $\frac{1}{1}$ -normaler Lösung zu nur 0,2 % bis 0,3 % dissoziiert.

7. Unter den Basen sind die Alkalihydrate und Erdalkalihydrate ähnlich weit dissoziiert wie ihre Salze; Ammoniak ist ähnlich wenig dissoziiert wie Essigsäure.

e) Einfluß der Temperatur auf das Leitvermögen der Elektrolyte.

Wie schon mehrfach hervorgehoben, ist für den Betrag des Leitvermögens der Elektrolyte die Temperatur von wesentlicher Bedeutung. Im Gegensatz zu den meisten Leitern erster Klasse wird das Leitvermögen der meisten Elektrolyte durch Temperatursteigerung erhöht, bei sehr niedriger Temperatur konvergiert es gegen den Wert Null¹⁾, während die Metalle ja gerade hier ihren Widerstand fast verlieren. Von sehr niedrigen Temperaturen abgesehen, ist die Änderung des Leitvermögens mit der Temperatur sehr häufig innerhalb ziemlich weiter Temperaturgrenzen eine nahezu lineare und kann, wenn man von der Leitfähigkeit bei 18° ausgeht, durch die Formel

$$\kappa_{\vartheta} = \kappa_{18^{\circ}} [1 + c(\vartheta - 18^{\circ})]$$

ausgedrückt werden²⁾, in welcher c den Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens, dessen Änderung für 1° C, bedeutet. Bei Salzen ist $c = 0,020 - 0,023$, bei starken Basen $0,019 - 0,020$, bei Säuren $0,009 - 0,016$ für mittlere Temperaturen, d. h. bei 1° Temperaturänderung erfährt das Leitvermögen eine Änderung um 1—2,3 %.

Betrachtet man die Formel

$$\kappa = \eta \gamma (l_A + l_K) \quad ,$$

so sind hierin sowohl der Dissoziationsgrad γ wie die Ionenbeweglichkeiten Größen, welche durch Temperaturänderung beeinflusst werden können. Da die letzteren bedingt sind durch die der Fortbewegung der Ionen im Lösungsmittel entgegenstehenden Reibungswiderstände, und die innere Reibung der Flüssigkeiten stets mit zunehmender Temperatur abnimmt, die Flüssigkeiten dadurch „flüssiger“ werden, so ist verständlich, daß Temperatursteigerung Erhöhung der Ionenbeweglichkeit hervorruft. In der Tat konnte F. KOHLRAUSCH für einwertige Ionen nachweisen, daß jedes Ion einen eigenen Temperaturkoeffizienten seiner Beweglichkeit besitzt, welcher meist für Anionen wie für Kationen zwischen 0,020—0,026 liegt, und nur bei *H'* 0,0153, bei *OH'* 0,0180 beträgt. Dabei ergab sich das Gesetz, daß der Temperaturkoeffizient eine Funktion der Beweglichkeit und um so kleiner ist, je größer diese bei gewöhnlicher Temperatur ist. Dadurch nähern sich mit steigender Temperatur die Werte der Ionenbeweglichkeiten einander, die Überführungszahl nähert sich also, wie oben gesagt, immer mehr an 0,5.

¹⁾ J. KUNZ, Zeitschr. phys. Ch. 42, 591 (1903).

²⁾ C. DÉGUISNE, Dissert. Straßburg 1895; F. KOHLRAUSCH, Berl. Ak.-Ber. 1901, 1026 und 1902, 572.

Der Dissoziationsgrad der Elektrolyte ändert sich mit der Temperatur in verschiedenem Sinne. In einem chemischen Gleichgewichte, wie es ja zwischen Ionen und nichtdissoziierten Molekeln besteht, bewirkt nach einem allgemeinen Gesetze der physikalischen Chemie Temperatursteigerung stets eine Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten des in dem fraglichen Temperaturgebiet endothermen, des Wärme verbrauchenden Vorganges, Temperaturerniedrigung aber zugunsten des exothermen, des Wärme erzeugenden Vorganges. Bei Gasdissoziationen erfolgt nun meist der Zerfall in einfachere Moleküle unter Wärmebindung; er schreitet also vorwärts mit gesteigerter Temperatur. Bei der elektrolytischen Dissoziation wissen wir aber in vielen Fällen¹⁾, daß gerade der Zerfall in die Ionen Wärme entwickelt. In solchem Falle muß also mit sinkender Temperatur die Dissoziation fortschreiten, während in dem ebenfalls vorkommenden entgegengesetzten Falle die elektrolytische Dissoziation ganz wie die Gasdissoziation mit steigender Temperatur begünstigt wird. Im ersteren Falle ruft also Temperatursteigerung zwei gegen einander wirkende Einflüsse, Abnahme von γ und Erhöhung von $(l_A + l_K)$ hervor. Bei nicht zu großer Temperatursteigerung tritt der erstere Einfluß gewöhnlich stark zurück. Da aber bei höherer Temperatur der Temperaturkoeffizient von $(l_A + l_K)$ abnehmen kann, γ aber sich fortwährend verkleinert, so kann der Fall eintreten, daß diese Verkleinerung überwiegt und die allerdings seltene Ausnahme vorliegt, daß das Leitvermögen eines Elektrolyten einen negativen Temperaturkoeffizienten erhält, nachdem es vorher auf ein Maximum angestiegen ist. Derartiges ist z. B. bei Lösungen von unterphosphoriger Säure²⁾ oberhalb 72° oder bei verdünnten Kupfersulfatlösungen³⁾ gegen 100° beobachtet worden.

f) Dissoziation des Wassers.

Bisher wurde von uns das Wasser als ganz unbeteiligt am elektrischen Leitvermögen der wässrigen Lösungen angesehen. Das ist nun nicht ganz genau. Das Wasser hat vielmehr ein freilich sehr geringes Leitvermögen, welches gewöhnlich vernachlässigt werden kann, aber bei den Untersuchungen hochverdünnter oder sehr wenig dissoziierter Elektrolyte nicht mehr außer Betracht bleiben darf. Natürlich hängt das Leitvermögen des Wassers sehr von Spuren von Verunreinigungen ab, welche aus der Luft oder dem Gefäßmaterial stammen. Das reinste bisher dargestellte Wasser dürfte das gewesen sein, an welchem KOHLRAUSCH und HEYDWEILER⁴⁾ folgende spezifische Leitfähigkeiten feststellten:

bei	0°	18°	25°	34°	50°
	$0,01 \cdot 10^{-6}$	$0,04 \cdot 10^{-6}$	$0,06 \cdot 10^{-6}$	$0,09 \cdot 10^{-6}$	$0,17 \cdot 10^{-6}$
	reziproke Ohm.				

Die Leitfähigkeit eines sorgfältig, aber nicht unter Luftabschluß gereinigten Wasser ist etwa 20 mal so groß als diese Beträge.

Als die Ionen des Wassers haben wir H' und OH' anzusehen. Treffen diese, z. B. von einer Säure und einer Basis geliefert, in einer Lösung zusammen, so vereinigen sie sich bis auf die sehr kleine von ihnen übrig bleibende Zahl freier Ionen zu Wasser. Hierin besteht im wesentlichen der Vorgang der Neutralisation starker Basen und Säuren: $H' + X' + M' + OH' = H_2O + X' + M'$.

Es ist für spätere Überlegungen von Wichtigkeit, die Konzentration der freien H' und OH' im Wasser zu kennen. Wäre bei 18° in 1 Liter Wasser 1 Mol desselben, also 18 g, vollständig in seine Ionen gespalten, so wäre in der Formel $\kappa = \eta \gamma (l_A + l_K)$ zu setzen: $\eta = 0,001$, $\gamma = 1$ und $l_A + l_K = 174 + 329,8 = 503,8$, d. h. es müßte $\kappa = 503,8 \times 10^{-3}$ sein. Da es aber tatsächlich bei 18°

¹⁾ z. B. aus der Neutralisationswärme von Säuren oder Basen; vgl. NERNST, Theoretische Chemie. 4. Aufl. S. 594 ff. und 642 ff.

²⁾ S. ARRHENIUS, Zeitschr. phys. Ch. 4, 96 (1889); 9, 339 (1892).

³⁾ P. SACK, Wiedem. Ann. 43, 212 (1891).

⁴⁾ Wiedem. Ann. 53, 209 (1894).

nur $0,038 \times 10^{-6}$ ist, kann η nicht, wie angenommen $= 0,001$ sein, sondern $\frac{0,038 \cdot 10^{-6}}{503,8 \cdot 10^{-3}} \times 0,001 = 0,75 \cdot 10^{-10}$ sein, d. h. in 1 Liter ist nicht 1 Mol sondern nur $0,75 \cdot 10^{-7}$ Mol Wasser in seine Ionen dissoziiert, d. h. 1 g H^+ und OH^- erst in etwa 13 Millionen Liter Wasser von 18° vorhanden.

Für das Dissoziationsgleichgewicht $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$ verlangt das Massenwirkungsgesetz, daß

$$\frac{c_{H^+} \times c_{OH^-}}{c_{H_2O}} = K \quad .$$

ist. Da nun die Konzentration der Dissoziationsprodukte äußerst klein ist, dadurch c_{H_2O} keine nennenswerte Änderung erfahren; es darf für eine bestimmte Temperatur als konstant gelten. Bezeichnen wir das konstante Produkt K mit K' , so wird

$$c_{H^+} \times c_{OH^-} = K' \quad .$$

Die Konstante K' bezeichnet man (wie man sieht, nicht ganz streng, da Ausdruck „Ionenprodukt“ richtiger wäre) als Dissoziationskonstante des Wassers. Da $c_{H^+} = c_{OH^-}$ je $= 0,75 \cdot 10^{-7}$ bei 18° ist, wird $K'_{18^\circ} = 0,56 \cdot 10^{-14}$, ähnlich findet man $K'_{25^\circ} = 1,1 \cdot 10^{-14}$.

Kapitel 7.

Die Elektroosmose.¹⁾

1. Die Gesetze der Elektroosmose.

Neben der Fähigkeit, Ionen gelöster Molekeln durch ein Lösungsmittel zu verschieben, besitzt der elektrische Strom auch die Eigentümlichkeit, auf gewisse gelöste Körper, welche sich in seiner Strombahn befinden, richtend und bewirkend zu wirken. Die Erscheinungen, welche von dieser Betätigung des Stromes hergerufen werden, bezeichnet man als diejenigen der Elektroosmose oder Kathodophorese. Sie sind schon 1807 von REUSS beobachtet worden und treten bei sehr vielen elektrochemischen Prozessen hervor; neuerdings hat man die Elektroosmose in sehr wertvoller Weise auch technisch nutzbar gemacht.

Diese Erscheinung tritt in übersichtlichster Form ein, wenn ein quer zu den Stromlinien angeordnetes Tondiaphragma den Elektrolyten in zwei Teile trennt, einen im Anoden- und einen im Kathodenraum. Alsdann steigt das Niveau der Lösung an der Kathode und sinkt an der Anode. Hierdurch wird man an die Vorgänge bei der Osmose erinnert, wobei ebenfalls das Niveau der Lösung steigt, das des Wassers aber sinkt. Diese Parallele, welche der Erscheinung den Namen Kathodophorese hat, ist aber nur eine äußerliche. Denn während das Wesen der eigentlichen Osmose darin besteht, daß durch die halbdurchlässige Membran Wasser in die Lösung dringt und deren osmotischen Druck vermindert, wird bei der Elektroosmose die Lösung, im gedachten Falle die des Anodenabteils, als solche vom Strom in den Kathodenabteil hinübergetrieben.

Arbeitet man unter gegebenen Bedingungen, also mit einem bestimmten Elektrolyten und Diaphragma, und sendet einen Strom von konstanter Stärke durch das Diaphragma, so wird alsbald ein Niveauunterschied zwischen Kathoden- und Anodenraum hervorgerufen. Derselbe nimmt allmählich zu und bleibt schließlich konstant, wenn die äußeren Umstände nicht verändert werden. Jetzt herrscht Gleichgewicht, indem der hydrostatische Druck, welcher vom Kathodenraum nach dem Anodenraum wirkt, gerade die Wirkung der Elektroosmose aufhebt. Man kann diese also durch den im Gleichgewicht vorhandenen Niveauunterschied messen. Dieser sei mit H bezeichnet; er ist, wie zuerst G. WIEDEMANN²⁾ feststellte, proportional der Stromstärke J , dem spezifischen Widerstande der Lösung s und der Dicke des Diaphragmas d , sowie umgekehrt proportional dessen Querschnitt q , also

$$H = k \frac{J \cdot s \cdot d}{q} .$$

Der Ausdruck $\frac{s \cdot d}{q}$ ist der Widerstand des mit dem Elektrolyten getränkten Diaphragmas, also $J \frac{s \cdot d}{q} = J \cdot W$, er entspricht also dem zwischen beiden Seiten des Diaphragmas herrschenden Spannungsabfall E , d. h.

$$H = k \cdot E .$$

¹⁾ Vgl. das Referat von G. BREDIG, Ber. des V. internat. Kongresses f. angew. Chemie 1903. Bd. IV. S. 643. Zeitschr. Elektroch. 9, 738 (1903).

²⁾ Pogg. Ann. 87. 321 (1852).

Der von der Elektroosmose hervorgerufene Druck- und Niveauunterschied zwischen Kathoden- und Anodenraum ist also proportional dem zwischen den beiden Seiten des Diaphragmas herrschenden Spannungsabfalle. Die Stromstärke bestimmt diesen, dazu aber auch die Zeit, in welcher er sich einstellt, indem die in der Zeiteinheit unter gegebenen Umständen durch ein Tondiaphragma gepreßte Flüssigkeitsmenge der Stromintensität proportional ist.

Ein Tondiaphragman ist, wie wir schon sahen, als ein System von vielen Kapillaren anzusehen. Verfolgt man die Erscheinung an einzelnen Kapillaren, wie es zuerst G. QUINCKE¹⁾ tat, so kann man sich davon unabhängig machen, daß nur sehr wenig Stoffe sich wie Ton zur Herstellung von Diaphragmen eignen, und die Beziehungen der Stärke der Elektroosmose zu den in der Strombahn befindlichen festen Körpern ermitteln. Durch Benutzung von Kapillaren ergab sich zunächst, daß für eine und dieselbe Kapillare das Gesetz von WIEDEMANN gilt; bei Kapillaren aus gleichem Material zeigte sich aber weiter, daß die von der Elektroosmose in ihnen bewirkte Steighöhe der Flüssigkeit mit der Größe der von der Flüssigkeit benetzten Röhrenoberfläche wächst. In außerordentlich starkem Maße hängt aber die Erscheinung vom Material der Kapillaren sowie von der Natur der diese berührenden Flüssigkeit ab; durch Wechsel dieser Stoffe kann auch die Bewegungsrichtung umgekehrt werden, jedoch ohne daß die quantitativen Gesetzmäßigkeiten dadurch verändert würden. Es zeigte sich, daß eine wässrige Lösung in einer Silberkapillare nicht so hoch, in einer mit Schellack überzogenen Kapillare aber höher als unter sonst gleichen Bedingungen in einer gläsernen Kapillare steigt, daß auch Alkohol in Glas sich von der Anode nach der Kathode, Terpentinöl aber in umgekehrter Richtung bewegt, letzteres aber in Kapillaren aus Schwefel wieder in der Richtung des positiven Stromes getrieben wird.

Man sieht, es handelt sich hier um eine von der Größe der gegenseitigen Berührungsfläche des festen Körpers und der Flüssigkeit sowie von der Natur beider abhängige Gegeneinanderverschiebung dieser Stoffe. In den vorgedachten Fällen sind das Diaphragma oder die Kapillaren an den ihnen erteilten Ort gebunden, der Strom kann sie von ihm nicht entfernen. Denkt man sich nun aber das Diaphragma oder die Kapillaren zu einem feinen Pulver zerkleinert, welches in der Flüssigkeit schwebt, so wird unter dem Einfluß eines Potentialgefälles wiederum die relative Verschiebung der Flüssigkeit gegen den festen Körper stattfinden. Nur wird hier die erstere sich nicht auf einer Seite des letzteren aufstauen können, sondern durch die Schwere alsbald daran verhindert werden, und es wird der Einfluß des Potentialgefälles darin sich bemerkbar machen, daß der feste Körper von der Flüssigkeit sich zu trennen strebt. Bewegte diese sich vorher nach der Kathode, so wird nun der feinverteilte, feste Körper nach der Anode gedrängt werden und umgekehrt. Die lange bekannte Erscheinung, daß unter dem Einfluß eines Potentialgefälles eine Suspension feiner, fester Teilchen in einer Flüssigkeit an der einen Elektrode sich klärt, an der anderen sich verdichtet und in wässriger Lösung letzteres zumeist an der Anode erfolgt, tritt damit in engste Beziehung zur elektrischen Endosmose.

In der Tat konnte QUINCKE auch feststellen, daß feinverteilter Ton in Wasser nach der Anode sich bewegt wie die verschiedensten anderen Körper, u. a. auch feinverteilte Metalle, daß in Terpentinöl aber solche Suspensionen zur Kathode getrieben werden, und nur der Schwefel hier zur Anode sich begibt.

Quantitativ ist hier wiederum der Druck, mit welchem Flüssigkeit und fester Körper gegeneinander bewegt werden, dem Spannungsabfall proportional, und dieser wird offenbar eine um so stärker treibende Kraft ausüben, je kleiner der Weg ist, über welchen er wirkt. Um also durch Elektroosmose möglichst starke

¹⁾ Pogg. Ann. 113, 574 (1861).

umliche Verschiebungen suspensierter Stoffe hervorzubringen, wird man auf die Ängeneinheit der Strombahn ein möglichst großes Spannungsgefälle zu erzeugen, der stromleitenden Flüssigkeit einen hohen Widerstand zu erteilen haben. Während man für elektrolytische, lediglich den Spannungsabfall an den Elektroden benutzende Wirkungen den Spannungsabfall in der Lösung tunlichst zu vermindern sucht, werden also zur Durchführung der Elektroosmose gerade die entgegengesetzten Bedingungen, hoher Spannungsabfall im Elektrolyten, günstig sein. Hierbei ist freilich zu bedenken, daß auch hohe Stromstärke eine stärkere Osmose bewirkt, der Widerstand also zur Erzielung möglichst günstiger Wirkungen nicht beliebig gesteigert werden darf.

Für die Elektroosmose ist natürlich Stromdurchgang durch die Lösung erforderlich; sie wird daher stets von elektrolytischen Erscheinungen an den Elektroden und von Ionenwanderungen begleitet sein. Sie hängt aber nicht wie diese vom Faradayschen Gesetz ab, sondern unterliegt besonderen Beeinflussungen durch die Stromstärke. Die in der Zeiteinheit von der Elektroosmose in bestimmter Richtung beförderten und schließlich an den Elektroden sich besonders anhäufenden und daher zur Abscheidung gelangenden Substanzmengen sind zwar um so höhere, je größer die Stromstärke ist. Aber zwischen letzterer und dem Äquivalentgewicht dieser Substanzen besteht durchaus nicht die vom Faradayschen Gesetz verlangte Beziehung, sondern es herrschen ganz eigenartige, scheinbar sehr verwickelte und noch gar nicht genau erkannte Beziehungen zwischen der Stromstärke und den elektroosmotisch beförderten und abgeschiedenen Stoffmengen.

Zur Erklärung der Elektroosmose nahm QUINCKE an, daß in irgend einem heterogenen System, also bei einer gegen einen festen oder gasförmigen Körper oder gegen eine zweite Flüssigkeit angrenzenden Flüssigkeit, die beiden sich berührenden Bestandteile des Systems an ihrer Grenzfläche sich gegenseitig elektrisch laden. Gelangt nun ein solches System in ein elektrisches Potentialgefälle, so werden elektrostatische Wirkungen eintreten, es wird der positiv geladene Teil des Systems in der Richtung des positiven, der negativ geladene Teil in der Richtung des negativen Stromes bewegt werden, somit werden beide auseinander treten und sich gegeneinander bewegen, ganz wie die Ionen eines Salzes es unter einem Potentialgefälle tun. Später hat v. HELMHOLTZ¹⁾ gezeigt, daß unter solcher Annahme die Tatsachen auch in ihren quantitativen Beziehungen zu den Stromgrößen zu übersehen sind.

Die beiden besprochenen Erscheinungsformen der Elektroosmose erfahren dann folgende Beleuchtung: Ist z. B. ein Tondiaphragma in einer wässrigen Lösung in eine Strombahn eingeschaltet, so lädt sich das Diaphragma negativ, die wässrige Lösung aber positiv, da wo sich beide berühren, also vor allem in den Porenkanälen im Diaphragma. Unter dem Einfluß des positiven Stromes kann hier die Flüssigkeit ihren Platz verlassen und in dessen Richtung sich nach der Kathode bewegen, während das an seinen Platz gebundene Diaphragma der Wirkung des negativen Stromes nicht nachgeben kann, dagegen ein Anstauen der Flüssigkeit auf der Kathodenseite erlaubt. Unter dem hierdurch hervorgerufenen hydrostatischen Druck fließt Flüssigkeit dauernd vom Kathodenraum nach dem Anodenraum zurück, und zwar findet diese Bewegung in der Mitte der Poren statt, während an deren Wänden die Lösung durch das Potentialgefälle im entgegengesetzten Sinne bewegt wird. Je größer nun dieses Gefälle im Diaphragma ist, mit um so größerer Kraft wird diese Bewegung stattfinden, um so mehr muß auch der hydrostatische Druck im Kathodenraum steigen, um den elektrostatischen Druck zu kompensieren. Daß diese Erscheinungen in anderen Fällen ihrem Betrage nach von der Größe und Richtung des an der Grenzfläche des gedachten heterogenen Systems eintretenden elektrischen Spannungsunter-

¹⁾ Wiedem. Ann. 7, 337 (1877).

schiedes beeinflusst sind, und daß die sich ladenden Stoffmengen wiederum von der Ausdehnung dieser Grenzfläche abhängen müssen, ist selbstverständlich.

Denken wir uns nun feinverteilten Ton in einer wässrigen Flüssigkeit suspendiert, so steht nichts mehr dem entgegen, daß die elektrisch entgegengesetzt sich ladenden Teile unter dem Einfluß eines Potentialgefalles sich auseinander bewegen. Dann wird die wässrige Flüssigkeit wieder nach der Kathode, der Ton aber nach der Anode sich bewegen. Da aber das Wasser sich bei dieser Anordnung dort nicht aufstauen kann, wird die Wirkung nur darin bestehen, daß die trobe Flüssigkeit sich an der Kathode klart, und der Ton sich um die Anode anhäuft und insbesondere sich auf dieser niederschlägt.

Umgekehrt werden nun auch durch Bewegung einer wässrigen Lösung durch ein Diaphragma hindurch dauernd am Ton positiv sich ladende Teilchen unter dem Druck des Wassers fortgeführt: verbindet man jetzt die beiden Seiten des Diaphragmas durch einen Schließungsdraht, so muß in diesem ein Strom von der Ausflußseite des Wassers nach der Eintrittsseite fließen. Diese Diaphragmenströme hat schon QUINCKE beobachtet¹⁾. Ihnen analog sind Ströme, welche dadurch entstehen, daß man eine feine Suspension unter der Schwere durch eine Flüssigkeit, z. B. feine Metallpulver durch eine verdünnte Salzlosung hindurchfallen läßt. Laden sich hier die Metallteilchen negativ, so nehmen sie negative Ladungen mit sich, im Wasser, von dem sie sich entfernen, positive zurücklassend, der Strom wird also der Fallrichtung des Metalles entgegenfließen, wie es vorliegenden Beobachtungen entspricht.

Erlaubt also die Theorie, die Erscheinungen weitgehend zu überblicken, so gibt sie doch keine Auskunft auf die Frage, woher denn nun der hier angenommene elektrische Gegensatz an der Grenze eines heterogenen Systems eigentlich stammt, dessen von der stofflichen Natur der sich berührenden Körper im höchsten Maße abhängige Größe und Richtung ja für den Verlauf der Erscheinungen ausschlaggebend ist. Diese Frage kann auch zurzeit noch nicht beantwortet werden: aber man hat empirisch gewisse Regelmäßigkeiten festgestellt und das Auftreten jenes elektrischen Gegensatzes mit anderen Erscheinungen in Zusammenhang bringen können.

A. COHEN²⁾ hat Beziehungen zwischen dem Sinne der gegenseitigen Ladung der Stoffe und deren Dielektrizitätskonstanten festgestellt. Unter der Dielektrizitätskonstante verstehen wir eine Größe, welche zur Kennzeichnung des elektrischen Verhaltens der Isolatoren oder der Dielektrika dient. Denken wir uns eine Anzahl solcher Stoffe in Form gleich großer, plattenförmiger Schichten von gleicher Dicke gebracht, und stellen wir Kondensatoren her, indem wir die gedachten Platten auf beiden Seiten mit Metallbelegungen versehen, und der einen von ihnen elektrische Ladungen zuführen, während die andere zur Erde abgeleitet ist, so wird ein Körper ein um so besseres Dielektrikum sein, je mehr die Ladungen der ersteren Belegung erhöht werden können, je größer also die Kapazität des Kondensators werden kann, bis zwischen seinen Belegungen eine bestimmte Spannungsdifferenz vorhanden ist. Setzen wir die unter gegebenen Bedingungen aufzunehmende Ladung des Kondensators = 1, wenn das Dielektrikum aus Luft besteht, so sind die für andere Dielektrika unter gleichen Umständen sich ergebenden Höchstladungen deren Dielektrizitätskonstanten. Zu ihrer Messung hat W. NERNST³⁾ ein sehr bequemes und genaues Verfahren ausgearbeitet, auf welches hier verwiesen sei; nur die für einige flüssige und feste Körper ermittelten Werte von Dielektrizitätskonstanten seien angeführt.

¹⁾ Pogg. Ann. 107, 1 (1859), 110, 38 (1860).

²⁾ Wiedem. Ann. 64, 217 (1898), vgl. auch ebenda 66, 1191 (1898) und A. HEYDWEILLER, ebenda 66, 535.

³⁾ Zeitschr. physik. Ch. 14, 626 (1894), ein anderes ebenfalls recht bequemes und genaues Verfahren ruht von P. DRUDE her Zeitschr. phys. Ch. 23, 267 (1897).

Flüssigkeiten (18°)		Feste Stoffe	
Wasser	80	Diamant	über 6,2
Methylalkohol	32	Topas	6,56
Äthylalkohol	26,1	Bergkristall	4,5
Anilin	7,3	Kalkspat	8—8,5
Chloroform	5,0	Glimmer	4—8
Äther	4,35	Glas	4—7
Schwefelkohlenstoff	2,58	Schellack	2,8—3,7
Benzol	2,29	Schwefel	2—4
Terpentinöl	2,23	Hartgummi	2—3

Die von COEHN empirisch gefundene Regelmäßigkeit ist nun diese: Stoffe mit höherer Dielektrizitätskonstante laden sich positiv bei der Berührung mit Stoffen von niedriger Dielektrizitätskonstante.

Angesichts der außerordentlich hohen Dielektrizitätskonstante des Wassers, welche überhaupt nur noch von der der Blausäure und von der des Wasserstoffperoxyds übertroffen wird, ist danach klar, daß im Wasser sehr viele Suspensionen nach der Anode wandern, während in dem eine nur geringe Dielektrizitätskonstante zeigenden Terpentinöl das Gegenteil stattfindet.

2. Das Verhalten kolloïdaler Lösungen zum elektrischen Strom.

In sehr ausgedehntem Maße treten die Erscheinungen der Elektroosmose in den sogenannten kolloïdalen Lösungen oder Pseudolösungen hervor. Man kann viele Metalle, ferner schwer lösliche Metall- und Nichtmetalloxyde, Kolloïde¹⁾, ferner organische Farbstoffe, Stärke, Gummi, Leim, Eiweißkörper usw.

in einer dem Augenschein nach homogenen Lösung halten. Doch zeigen in solchen diese Körper, daß ihnen die wichtigste Eigenschaft der eigentlich gelösten Körper, der osmotische Druck, die Diffusionsfähigkeit, ganz oder so gut wie ganz fehlt, so daß sie von den eigentlichen gelösten Körpern durch Dialyse, d. h. in Folge ihrer Unfähigkeit, gleich jenen durch die Poren von Pergamentpapier in Wasser hinein zu diffundieren, getrennt werden können.

Daß es sich in solchen Lösungen nur um scheinbar homogene, tatsächlich aber heterogene Systeme handelt, lehrt vor allem die optische Untersuchung²⁾ der kolloïdalen Lösungen sowie die Tatsache, daß z. B. die kolloïdalen Lösungen von Metallen, welche gewöhnlich durch vorsichtige chemische Reduktion von verdünnten Metallsalzlösungen bereitet werden, nach BREDIG³⁾ ebensogut durch Zerteilung der Metalle in Wasser herzustellen sind, wenn man einen Lichtbogen mit etwa 30 Volt zwischen zwei Drähten z. B. aus Platin oder Gold, unter Wasser überschlagen läßt.

Bringt man nun kolloïdale wässrige Lösungen in ein Spannungsgefälle, so verhalten sie ganz wie gröbere Suspensionen der Elektroosmose⁴⁾, welche hier, einmal infolge der Kleinheit der suspendierten Teilchen und der dadurch für das Auftreten von Ladungen verfügbaren großen Fläche, besonders leicht recht stark hervortritt. Es werden nun die einen Kolloïde vom Strom nach der Anode angetrieben und scheiden sich hier aus, teils als Pulver, wie die Metalle, teils als Kolloïde wie die Kieselsäure, andere Kolloïde wandern nach der Kathode und scheiden sich auf dieser ab. Als Körper der ersten Art, als negative Kolloïde,

¹⁾ Vgl. A. LOTTERMOSER, Anorganische Kolloïde, Stuttgart bei ENCKE. Literaturübersicht über: A. MÜLLER, Zeitschr. anorg. Ch. 39, 122 (1904).

²⁾ S. E. LINDER und H. PICTON, Journ. Chem. Soc. 61, 160 (1892); G. BREDIG, Zeitschr. phys. Chemie 1898, 951. H. SIEDENTOPF und R. ZSIGMONDY, Drud. Ann. 10, 1 (1903).

³⁾ Zeitschr. Elektroch. 4, 514 (1898).

⁴⁾ A. COEHN, Zeitschr. Elektroch. 4, 63 (1897); R. ZSIGMONDY, Lieb. Ann. 301, 29 (1899).

erweisen sich die Metalle, Metallsulfide, Kieselsäure, Tannin, Stärke, Gelatine, Karamel, Indigo, während Eisenhydroxyd, Kadmiumhydroxyd, Methylviolett, Hofmanns Violett, Magdalarot, Hämoglobin der Kathode zuwandern, positive Kolloide bilden.

Der in ihrer Wanderungsrichtung sich zeigende Gegensatz beider Kolloidarten tritt nun auch in mancher anderen Hinsicht hervor. Alle Kolloide haben die Eigenschaft gemeinsam, aus ihren kolloidalen Lösungen, welche schon GRAHAM als Hydrosole bezeichnete, durch Elektrolytzusätze abgeschieden zu werden, bald als Pulver oder Flocken, bald als Gallerte, teils ferner in einer nach Entfernung des fällenden Körpers wieder kolloidal löslichen Fällung, als Hydrogel, teils als unlöslicher Niederschlag (umkehrbare und nichtumkehrbare Fällung). Die Konzentration, welche ein Elektrolyt in einer kolloidalen Lösung annehmen muß, um eine für das Auge wahrnehmbare Ausscheidung hervorzurufen, ist nach der Art des Kolloids sowie nach der Art des Elektrolyten eine außerordentlich verschiedene und ist um so geringer, je unbeständiger das Kolloid ist.

Die einzelnen Kolloide zeigen nun einen sehr verschiedenen Grad von Beständigkeit; manche sind überhaupt nur schwer und dann nur mittels konzentrierter Salzlösungen fällbar, wie Gelatine, Gummi arabicum, Stärke, andere dagegen sind schon gegen sehr verdünnte Salzlösungen empfindlich, wie Eisenhydroxyd, Arsensulfid, Gold. Zwischen beiden Arten besteht ein sehr weiter Zwischenraum. Wenngleich in diesem eine Anzahl Zwischenglieder existieren, wie Kieselsäure oder die Fermente, so kann man doch die gedachten Gruppen als stabile und instabile Kolloide voneinander unterscheiden.

Für den Einfluß der Natur des Elektrolyten gelten nun folgende Gesetzmäßigkeiten¹⁾:

1. Positive Kolloide werden sehr viel leichter durch einsäurige Basen, wie $NaOH$, nur schwer aber durch einbasige Säuren, wie HCl , gefällt; negative Kolloide verhalten sich umgekehrt.

Der günstige Einfluß der Säuren bzw. Basen äußert sich sogar so weit, daß ein als Hydrogel abgeschiedenes positives Kolloid, wie Eisenhydroxyd, durch eine Spur Salzsäure, ein negatives Kolloid, wie Kieselsäure, durch eine Spur Natronlauge wieder verflüssigt werden kann, daß diese Stoffe also die Beständigkeit der Kolloide nicht nur nicht vermindern sondern vielmehr begünstigen. So fand auch BREDIG²⁾, daß seine durch Zerstäubung hergestellten Gold- oder Platinlösungen, also negative Kolloide, beständiger waren, wenn sie in sehr verdünnter Kalilösung als wenn sie in reinem Wasser hergestellt wurden.

Besonders interessant ist in dieser Hinsicht das Eiweiß: es kann sowohl durch etwas Natronlauge wie durch ein wenig Salzsäure verflüssigt werden; in der ersteren Lösung aber wird es zur Anode, in der letzteren aber zur Kathode getrieben³⁾. Dazwischen muß natürlich ein Punkt bestehen, an welchem unter einem Potentialgefälle das Eiweiß sich nicht bewegt. Auch viele mit dem Auge als solche erkennbare Suspensionen, z. B. Nickeloxyd, Zinkoxyd, Zinkkarbonat, Kupferoxyd, violettes Chromchlorid u. a. wandern unter einem Potentialgefälle in entgegengesetzter Richtung je nachdem man dem Wasser eine ganz schwach alkalische oder ganz schwach saure Reaktion erteilt⁴⁾.

¹⁾ H. SCHULTZE, Journ. prakt. Ch. 25, 431 (1882); E. v. MEYER und A. LOTTERMOSER, Journ. prakt. Ch. 56, 247 (1897); S. E. LINDER und H. PICTON, Journ. Chem. Soc. 67, 63 (1895); W. B. HARDY, Zeitschr. physik. Ch. 33, 385 (1900); H. FREUNDLICH, ebenda 44, 129 (1903); J. BILLITZER, ebenda 45, 307 (1903); V. HENRY, A. MAYER und STODEL, Compt. rend. de la Soc. de Biologie 55, 1613, 1666 (1903); W. BILTZ, Ber. d. D. chem. Ges. 37, 1095 (1904) und Gött. Nachr. 1904, 157.

²⁾ Anorganische Fermente, Leipzig bei Engelmann, S. 24 u. ff.

³⁾ W. B. HARDY, a. a. O. 387; Ähnliches liegt vielleicht auch bei der Kieselsäure vor, vgl. E. JORDIS und E. H. KANTER, Zeitschr. anorg. Ch. 35, 16 (1893).

⁴⁾ J. PERRIN, Compt. rend. 136, 1441; 137, 513 (1903) und Journ. Chim. Phys. 2, 601 (1904).

Wir dürfen nach alledem ein Hydrosol als ein elektrisches Gleichgewicht einer sehr feinen Suspension mit einer verdünnten Lösung eines geeigneten Elektrolyten betrachten¹⁾.

2. Wirken Salze fällend, so ist gegenüber positiven Kolloïden das Anion, gegenüber negativen Kolloïden das Kation der Salze wesentlich bestimmend. Die Ionen mit derselben Ladungsart haben eine sehr verschieden starke fällende Wirkung, welche vor allem von ihrer Wertigkeit abhängt und außerordentlich stark mit dieser steigt; das Salz eines dreiwertigen Metalls oder Säurerestes wirkt etwa 1000 bis 1500 mal so stark wie dasjenige eines einwertigen Metalles oder Säurerestes. Es sind daher positive Kolloïde besonders empfindlich z. B. gegen zitronensaure Salze, negative gegen Aluminiumsalze.

Bei mehrbasischen Säuren oder Basen kann die Wirkung des mehrwertigen Ions vorwalten, und die für die analogen einwertigen Verbindungen geltenden, unter 1. angeführten Beziehungen verdecken: Schwefelsäure oder Zitronensäure fällen Eisenhydroxyd, Baryumhydrat Silberkolloïd.

Diese Wirkung der Salze beruht nun darauf, daß sie das elektrostatische Gleichgewicht der Hydrosole stören. Sie können dies durch chemische Beeinflussung der suspendierten Stoffe wie durch Änderung des elektrischen Verhaltens der Lösungen tun. Da Kolloïde bei ihrer Ausfällung stets durch eine sehr eigenartige, ihrer Natur nach noch nicht ganz klargelegte Wirkung auch leicht lösliche Elektrolyte mit sich niederreißen, und daher z. B. das elektrische Leitvermögen der Lösungen, in denen sie sich niederschlagen, vermindern²⁾, so sind die aus kolloïdalen Lösungen erhaltenen Niederschläge meist nicht rein³⁾. Schlüsse aus der Zusammensetzung derartiger Fällungen auf die Natur der in den Hydrosolen suspendiert vorhandenen Stoffe, bzw. auf deren chemische Veränderungen sind daher unsicher.

Daß vorhandene Ionenladungen das elektrische Verhalten eines Lösungsmittels erheblich ändern müssen, liegt auf der Hand. Hierin dürfte vor allem der Grund liegen, daß Nichtelektrolyte im allgemeinen nicht oder nur verhältnismäßig sehr schwach fällend auf Hydrosole wirken. Andererseits kann man auch ohne Elektrolytzusatz das elektrische Verhalten verschiedener Dielektrika verändern, und zwar wirken in dieser Hinsicht Radiumstrahlen ebenso wie auf Luft, auch auf andere Dielektrika ein⁴⁾. Demgemäß werden auch Kolloïde durch die β -Radiumstrahlung gefällt, doch tritt auch hier wieder in sehr interessanter Weise der Gegensatz von beiden Arten der Kolloïde hervor, indem nur die positiven Kolloïde durch jene, negative Elektronen vorstellende Strahlung gefällt werden, nicht aber negative Kolloïde⁵⁾.

3. Entgegengesetzt geartete Kolloïde von etwa gleicher Größenordnung der Stabilität fällen sich meistens gegenseitig. Ein beständiges Kolloïd der einen Art macht oft ein unbeständiges der gleichen Art beständiger, dagegen, in kleiner Menge zugesetzt, ein solches der entgegengesetzten Art zunächst weniger beständig, in reichlicherer Menge zugefügt, aber wiederum beständiger. Man kann also z. B. einerseits Gold durch Zirkonoxyd, Antimonsulfid durch Thoriumoxyd, Silber durch Eisenhydroxyd ausfällen, andererseits durch genügenden Zusatz von Gelatine oder Gummi arabicum jedes Kolloïd erheblich beständig machen; für das elektrische Verhalten ist dann stets das beständige Kolloïd ausschlaggebend.

4. Die Einwirkung der Elektrolyte auf Kolloïde beginnt nicht erst dann, wenn momentan eine dem Auge bemerkbare Trübung erscheint. Auch schon

¹⁾ Vgl. auch E. JORDIS, Zeitschr. Elektroch. 10, 509 (1904), welcher freilich eine chemische Bindung zwischen Kolloïd und begleitendem Elektrolyt annimmt.

²⁾ V. HENRY a. a. O.

³⁾ Vgl. JORDIS und KANTER a. a. O.; DUCLAUX, Compt. rend. 138, 144, 571, 809 (1904); vgl. A. LOTTERMOSER, Journ. prakt. Ch. 68, 357 (1903).

⁴⁾ A. BECKER, Drud. Ann. 12, 124 (1903).

⁵⁾ V. HENRI und A. MAYER, Compt. rend. 138, 521 (1904).

vorher wirkt der Elektrolyt ein, und zwar stetig stärker mit wachsender Konzentration. Die Wirkung besteht in einer Verdichtung der Suspension, einer Vergrößerung der einzelnen suspendierten Teilchen. Diese Veränderungen erfordern oft Zeit; der Eintritt momentaner, sichtbarer Trübung ist daher das Ergebnis recht mannigfacher Einflüsse. Das Hydrosol der Kieselsäure wird vor dem Gerinnen immer zähflüssiger, ohne seine Durchsichtigkeit zu verlieren; die auf starker Oberflächenentwicklung beruhenden Enzymwirkungen erfahren oft durch Elektrolytzusätze allmähliche Abschwächungen; kolloidale Metalle ändern auf vorsichtig gesteigerten Elektrolytzusatz ihre Farbe: die zunächst roten kolloidalen Goldlösungen werden z. B. unter geeigneten Bedingungen blau, ehe sie Fällung erleiden¹⁾.

Es stehen also sehr mannigfache Erscheinungen mit dem elektrischen Gegensatz zwischen den Kolloiden und einer wässrigen Lösung in enger Beziehung und können ihrerseits wohl auch in der weiteren Entwicklung der Forschung zur Aufklärung der Natur dieses elektrostatischen Gegensatzes förderlich sein.

3. Nutzenanwendung der Elektroosmose.

Es lassen sich nun manche nützlichen Folgerungen aus den erkannten Gesetzmäßigkeiten ziehen: Die hohe physiologische Bedeutung derselben, welche darin liegt, daß im tierischen und pflanzlichen Organismus die Kolloide überwiegen — die Blutkörperchen sind ebenso wie das Protoplasma in Gestalt kolloidaler Lösungen vorhanden —, kann hier nur gestreift werden²⁾.

Dagegen sei einer technischen Nutzenanwendung gedacht. Daß zwischen kolloidalen Lösungen und gröberen Suspensionen nur graduelle Unterschiede bestehen können, liegt auf der Hand. Den Ton erkannten wir in wässriger Suspension als negativ; die Beständigkeit seiner Suspensionen wird daher durch starke Säuren beeinträchtigt, durch einsäurige Alkalien von mäßiger Konzentration erhöht werden. Eine gegebene Wassermenge wird also einen Ton um so inniger durchdringen, einen um so weniger zähen, flüssigeren Brei geben, je mehr ihr durch einen kleinen Alkalizusatz die größte Fähigkeit gegeben ist, Ton suspendiert zu halten. Darauf beruht das etwa seit 1895 im großen Maßstabe angewandte Verfahren, den bis dahin stets nur unmittelbar oder mittelbar mit der Hand formbaren Ton gießbar zu machen. Rührt man plastischen Ton (z. B. Lößhainer Steingut) mit einem etwa 0,5 % Soda enthaltenden Wasser an, so kann man ihn mit so wenig deselben dünnflüssig machen, daß nach dem Eingießen in Gipsformen, die an deren Wänden eintrocknenden und fest werdenden Tonmassen dabei nicht mehr zerreißen, während an reinem oder kohlensäurehaltigem Wasser zur Erreichung gleicher Dünnflüssigkeit so viel verbraucht wird, daß beim Eintrocknen das Zerreißen der Masse unvermeidlich ist.

Aber auch die Elektroosmose selbst hat in der jüngsten Zeit angefangen, sich als sehr wertvoll für verschiedene technische Anwendungen zu erweisen. Man könnte zunächst daran denken, sie zur Trennung feiner Suspensionen vom Wasser zu benutzen. Es gibt viele Körper, welche auch unter Druck nur unvollkommen durch Filtration von Wasser, in dem sie verteilt sind, getrennt werden können. Schon das Abscheiden eines noch recht weichen Tonbreies durch Filtration von Aufschlemmungen hoch plastischer Tone ist nur schwer durchzuführen; Alizarin und ähnliche Farbstoffe kommen als „Paste“, d. h. als wässriger Brei in den Handel, weil eine weitere Trocknung durch Filtration

¹⁾ Vgl. z. B. A. GUTBIER und F. RESENSCHENK, Zeitschr. anorg. Ch. 39, 112 (1904).

²⁾ Vgl. auch die Diskussion über die gegenseitigen Beziehungen von Toxinen und Antitoxinen, Zeitschr. Elektroch. 10, 668 ff. (1904); sowie J. BECHOLD, Zeitschr. f. phys. Chem. 48, 385 (1904); M. NEISSER und FRIEDEMANN, Münch. med. Wochenschr. 1903 Nr. 11. 1904 Nr. 19; J. BILLITZER, Wiener Akad. 113, 1159 (1904).

nisch nicht durchführbar ist. Der Grund dieser Schwierigkeiten dürfte wohl den zwischen Suspension und Flüssigkeit bestehenden erheblichen elektrolytischen Anziehungen bestehen. Man kann nun in der Tat gerade in den meisten Fällen sehr leicht mit Hilfe der Elektroosmose eine Trocknung herbeiführen: wenn man z. B. Alizarinpaste im möglichst schlecht leitendem Wasser etwa einem Spannungsgefälle von 75 Volt aussetzt¹⁾, wodurch an einer Zinkanode alsbald aus dem vorher dünnflüssigen Schlamm eine dicke, sehr viel wasserärmere kompakte Schicht von Alizarin sich fest niederschlägt. In dieser Gestalt ist das Verfahren freilich noch nicht brauchbar, da die gleichzeitige Elektrolyse hier Zink löst. Würde man eine unlösliche Anode anwenden, so würde die hier auftretende Gasentwicklung das Absetzen des feinpulverigen Niederschlags stören. Die technische Verwertung der Elektroosmose wird in diesem Falle erst nach Überwindung dieser Schwierigkeiten eintreten können.

Dagegen ist das Problem schon vollständig gelöst für die Trocknung in der Natur vorkommender breiförmiger Körper, welche überhaupt nicht filtrierbar sind. Als Typus kann hier der Torfbrei gelten, welcher als zäher Schlamm mit 90% Wasser an vielen Orten, z. B. in Ostpreußen, Bayern, Irland, in sehr großen Massen vorkommt. Seine Entwässerung durch Abpressen oder Zentrifugieren ist undurchführbar, da sehr bald an der Stelle des Wasseraustritts der Torf unter dem auf ihn ausgeübten Druck eine undurchlässige, etwa kautschukartige Schicht bildet. Wollte man ihn durch Abdampfen entwässern etwa bis auf 50% Wasser, so würden auf 1 kg Torf von 90% Wasser 493 Kilogramm-Kalorien nötig sein. Würde nun der Torf an der Luft bis auf 20% Wasser trocknen, was leicht geschieht, und dabei — günstig gerechnet — ein Material mit 4500 Cal. Brennwert pro kg geben, so würde man 0,12 kg Endprodukt gewinnen, welches 540 Kilogrammkalorien liefern könnte. Es wäre also auch das Trocknen durch Verdampfen ganz unrentabel. Deshalb waren alle als Brei vorkommenden Torfmassen bis vor kurzem ganz unverwertbar. Hier hat nun die Elektroosmose erfolgreich eingegriffen. Bringt man nämlich Torfbrei zwischen einer netzartig durchbrochene Kathode und eine im wesentlichen massive Anode und legt an die Elektroden eine der geringen Leitfähigkeit des Torfbreies entsprechende höhere Spannung an, so wird, wie Graf B. SCHWERIN²⁾ gefunden hat, bald der Torf von der Kathode fort nach der Anode getrieben, und das von ihm verlassene Wasser fließt ab, während an der Anode eine feste Kruste sehr wasserarmen Torfes entsteht. Deren Ausbildung wird dank der Zähigkeit des Torfes durch die elektrolytische Gasentwicklung nicht gestört. Da aber die Masse infolge der so erreichten starken Entwässerung erheblich schwindet, würde sie bald von der Anode sich lösen, und dies würde zur Schwächung bzw. Unterbrechung des Stromes führen, wenn man nicht häufiger durch einen gelinden Druck die Anode immer wieder auf den Torfbrei andrückt. Dieses Verfahren ist außerordentlich wirksam; unter 72 Volt lassen sich im Laboratoriumsversuch B. mit 2,2 Ampere aus einer Torfbreischicht von 1500 qcm Grundfläche und 1 cm Höhe in 1/2 Stunde etwa 2 l Wasser abscheiden, d. h. etwa 6000 mal so viel Wasser, als die gleiche Strommenge elektrolytisch zu zersetzen vermag. Man treibt praktisch die Entwässerung durch Elektroosmose so weit, daß 50—60% des im Torf vorhandenen Wassers entfernt werden. Das Produkt der Elektroosmose enthält noch 60—65% Wasser; es bildet aber feste, gut zusammenhängende Platten, welche nun leicht durch Lufttrocknung bis auf etwa 20—25% entwässern sind und ein sehr schwefelarmes Brennmaterial von 4000—4500 Cal. Brennwert pro kg geben. Da unter günstigen Umständen 1 kg fertiger Ware zu seiner Herstellung, soweit die Elektroosmose in Frage kommt, etwa 60 Wattstunden = 51 Kilogrammkalorien braucht, so ist das Verfahren ein außerordent-

¹⁾ Graf B. SCHWERIN, Zeitschr. Elektrotech. 9, 739 (1903).

²⁾ D. R. P. 124509, 124510, 128085, 131932, 150069.

lich ökonomisches und vorteilhaftes und wird bereits in größerem Umfange technisch betrieben.

Ähnlich wie Torf kann man auch den gallertartigen Seeschlick durch Elektroosmose trocknen und gewinnt so aus einem sonst nicht verwertbaren Stoffe ein Ausgangsmaterial zur Ammoniakbereitung. Handelt es sich darum, den Saft von Rübenschnitzeln zu gewinnen, so kann man auch diese mittels Elektroosmose behandeln; an der Kathode läuft dann die in der Rübe vorhandene Zuckerlösung ab. Gegenüber den bestehenden Verfahren der Zuckergewinnung scheint aber dieses Verfahren durch den Bedarf an elektrischer Energie zur Zeit noch zu teuer zu sein.

Eine weitere Anwendung versucht man seit lange, aber bisher ohne sicheren Erfolg, der Elektroosmose in der Gerberei zu geben. Der Prozeß des Gerbens, der Lederbildung, beruht nach den wohlbegründeten Überlegungen von TH. KÖRNER¹⁾ auf einer gegenseitigen Durchdringung zweier Kolloide, des Gerbstoffs und der gequellten Hautteilchen. Ein in einer Gerbstoffauflösung erzeugtes Potentialgefälle kann einerseits den Gerbstoff aus der Lösung nach den Häuten hintreiben, andererseits aber auch die Gegeneinanderverschiebung und damit die gegenseitige Durchdringung der beiden sich vermutlich fällenden Kolloide (vgl. oben Gesetzmäßigkeit 3) beschleunigen²⁾. Durch Elektroosmose ist also eine sehr erhebliche Beschleunigung des Gerbprozesses möglich³⁾. Im einzelnen sind die Erfahrungen auf diesem Gebiete noch sehr widerspruchsvoll. Die Fortentwicklung der Theorie des Gerbeprozesses wird sicherlich auch die Bedeutung der Elektroosmose für diesen Vorgang klarstellen und der Praxis zeigen, in welcher Weise und in welchem Umfange das große Gewerbe der Lederfabrikation von der Anwendung des elektrischen Stromes für sich Nutzen ziehen kann.

¹⁾ Beiträge zur Kenntnis der wissenschaftlichen Grundlagen der Gerberei, I—III (1899 bis 1903) Freiberg bei CRAZ und GERLACH. Siehe auch: Handbuch der angew. physikal. Chemie; TH. KÖRNER, Die Kolloide.

²⁾ F. ROEVER, Wiedem. Ann. 57, 397 (1896).

³⁾ FÖLSING, Zeitschr. Elektroch. 2, 167 (1895).

Kapitel 8.

Die Erzeugung elektrischer Energie in galvanischen Elementen.

1. Allgemeines.

Wir haben oben in Kapitel 5 gesehen, daß beim Durchfließen eines Stromes durch einen Elektrolyten Spannungsbeträge außer zur Widerstandsüberwindung auch zur Leistung der an den Elektroden vom Strome zu vollbringenden chemischen Arbeit aufzuwenden sind. Näheren Aufschluß geben über die Beziehungen der Spannung zu den vom Strome hervorgerufenen chemischen Änderungen hat die Untersuchung des umgekehrten Vorganges, der Erzeugung elektrischer Energie auf Kosten chemischer Arbeit. Dieser vollzieht sich in Apparaten, welche als galvanische Elemente bezeichnet werden.

Seit VOLTAS klassischen Untersuchungen wissen wir, daß, wenn zwei verschiedenartige Leiter erster Klasse, etwa zwei verschiedene Metalle, in einen oder mehrere — und zwar dann miteinander in Berührung stehende — geeignete Leiter zweiter Klasse eintauchen, zwischen ihnen eine elektrische Spannung besteht. Wird derselben Gelegenheit zum Ausgleich durch einen Schließungskreis gegeben, so fließt in diesem ein galvanischer Strom, und die beschriebene Stromquelle wirkt als ein galvanisches Element, eine galvanische Kette.

Früher glaubte man, daß die EMK dieser Elemente wesentlich durch die mittels des Schließungskreises bewirkte gegenseitige Berührung der beiden verschiedenartigen metallischen Leiter hervorgerufen sei. Die Anwendung des Gesetzes der Erhaltung der Energie auf galvanische Elemente hat aber dargetan, daß die während der Schließung eines solchen in ihm sich abspielenden chemischen Vorgänge die Energiequelle für die im Schließungskreise auftretende elektrische Energie sind. Dieser Sachverhalt ist namentlich durch H. v. HELMHOLTZ klargelegt und eingehend erörtert worden. Eine sehr fruchtbare Vorstellungsweise über den Mechanismus der Stromerzeugung in galvanischen Elementen ist 1889 von W. NERNST¹⁾ entwickelt worden unter Anlehnung an die Theorien von der elektrolytischen Dissoziation und vom osmotischen Druck. Wir wollen im folgenden diese Theorie unseren Betrachtungen zugrunde legen.

Für die Bestimmung elektromotorischer Kräfte galvanischer Elemente wird das oben (S. 19) beschriebene Poggendorfsche Kompensationsverfahren benutzt. Dafür ist eine von OSTWALD angegebene Ausführungsform sehr verbreitet. Die Stromquelle E (Fig. 41, folgende Seite), ein Leclanché-Element oder ein kleiner Bleisammler, ist kurz geschlossen durch einen Widerstandskasten W , in welchem sich hintereinander geschaltet 9 Widerstände zu je 100 Ohm und 10 Widerstände zu je 10 Ohm, also im ganzen 1000 Ohm, befinden. Die Enden der einzelnen Widerstände sind an Metallstiften und diese in dem Hartgummi-deckel des Kastens befestigt; von ihnen kann durch Steckkontakte für den Nebenstromkreis die zur Kompensation der zu messenden EMK erforderliche Teil-

¹⁾ W. NERNST, Zeitschr. phys. Chem. 4, 129 (1889).

spannung in Sprüngen von mindestens $\frac{1}{100}$ der an den Klemmen des Kastens herrschenden Klemmenspannung abgezweigt werden. Ist die Stromquelle ein Bleisammler, so kann man an Stelle des Widerstandskastens auch einen gut kalibrierten Gefällsdraht von genügend großem Widerstand (z. B. 1 m langen Platiniridiumdraht von 0,1 mm Dicke) mit Schleifkontakt benutzen.

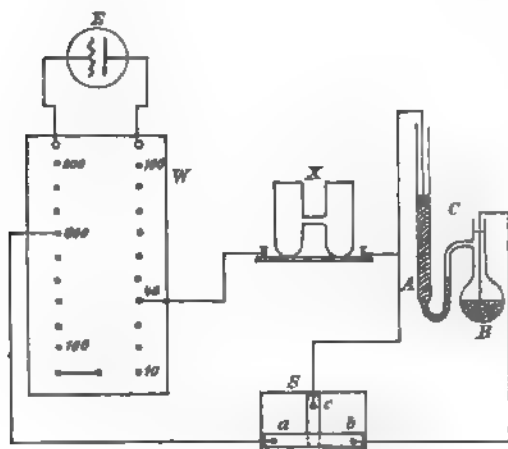


Fig. 41.

gezeichnet ist, enthält in *A* und *B* reines, am besten frisch destilliertes Quecksilber und dazwischen verdünnte, mit Mercurosulphat gesättigte Schwefelsäure (1 vol H_2SO_4 , 6 vol H_2O). Die Zuleitung zu beiden Quecksilbermassen geschieht durch dünne Platindrähte. Die Wirksamkeit des Instruments beruht darauf (vgl. S. 100), daß Zufuhr positiver Ladungen die Oberflächenspannung des Quecksilbers vermindert, solche von negativen Ladungen sie erhöht. Da nun seine Oberflächenspannung das Quecksilber in der Kapillare tiefer stehen läßt als in *A*, so bedeutet Zufuhr positiver Ladungen in *A* ein Ansteigen, diejenige negativer Ladungen ein Sinken des Quecksilbers in der Kapillare. Kompensation ist ungefähr erreicht, wenn eine weitere Änderung des Abzweigwiderstandes Umkehr in der Bewegungsrichtung des Quecksilbers hervorruft. Mit Hilfe einer mit feiner Teilung versehenen Lupe oder eines kleinen Mikroskopes bestimmt man genau die der angenäherten Unter- und Überkompensation entsprechenden Ausschläge; da man sie innerhalb der Grenzen 0,01 bis 0,02 Volt proportional der Entfernung der angelegten Spannung von der zur genauen Kompensation erforderlichen setzen darf, findet man durch Interpolation die letztere.

Mit dieser Anordnung kann man bei sorgfältiger Ausführung der Messungen die gesuchte EMK bis auf 0,001 Volt bestimmen, was für die allermeisten der im folgenden zu behandelnden Messungsergebnisse genügend genau ist.

2. Die osmotische Theorie der galvanischen Stromerzeugung VON NERNST.

Am längsten bekannt und in ihrem Wesen studiert sind solche galvanischen Elemente, in welchen Metalle die wesentlichen Reagentien bei den in ihnen während der Stromlieferung sich vollziehenden chemischen Vorgängen sind. Nehmen wir als Typus eines solchen das oben schon erwähnte Daniellsche Element, in welchem Zink in Zinksulfat, Kupfer in Kupfersulfat taucht, und beide Lösungen durch eine poröse Tonzelle tunlichst vor gegenseitiger Mischung geschützt sind.

Als Nullinstrument zur Erkennung der erreichten Kompensation dient ein Kapillarelektrometer *C*. Außerdem ist im Nebenschaltkreis der Schlüssel *S* angebracht; der federnde Metallstreif *ab* schließt gewöhnlich die Verbindung *bc* und damit das Kapillarelektrometer in sich während Nichtgebrauchs. Im Augenblick der Messung wird *ab* bei *a* niedergedrückt, damit die Verbindung *bc* geöffnet und das Kapillarelektrometer in den nun zugleich geschlossenen Nebenschaltkreis eingeschaltet.

Das Kapillarelektrometer, welches in der Figur 41 in verhältnismäßig zu großem Maßstabe

Die Beobachtung lehrt, daß, wenn durch die Betätigung dieses Elements 5540 Coulombs den Stromkreis durchfließen, 1 Grammäquivalent Zink sich auflöst und 1 Grammäquivalent Kupfer aus der Lösung sich auf dem Kupfer niederschlägt. Dabei fließt der positive Strom im äußeren Schließungskreis vom Kupfer zum Zink und die EMK dieses Elementes beträgt etwa 1,1 Volt.

Wenn hier Zinkmetall während der Stromlieferung von selbst in seine Ionen übergeht, so wird das Streben dazu stets in ihm vorhanden sein, wenn es mit einer Lösung in Berührung tritt, in welcher Zinkionen bestehen können. Taucht ein Zinkstab etwa in eine wässrige Lösung von Zinksulfat, und sendet er, diesem Streben folgend, Zinkionen in die Lösung hinein, so muß er dies mit einer bestimmten Kraft, einem Drucke tun, dessen Größe von der chemischen Eigenart des Zinks abhängig ist. NERNST nennt ihn die elektolytische Lösungstension oder den elektolytischen Lösungsdruck des Zinkes.

Führt dieser nun zur Aussendung von Zinkionen, so erhält dadurch die Lösung positive Ladungen, und das Zink muß sich, da stets gleich viel positive und negative Elektrizität entstehen muß, negativ laden (Fig. 42). Dadurch aber werden die erst entstandenen Zinkionen mit ihren positiven Ladungen am Zink festgehalten und halten auch ihrerseits dessen negative Ladungen fest, ähnlich wie die auf den Belegungen einer Franklinschen Tafel aufgesammelten entgegengesetzten Ladungen sich gegenseitig gebunden halten. In dem vorgedachten Falle werden nun unter dem elektolytischen Lösungsdruck des Zinks so lange Zinkionen in Lösung gehen, bis die Anziehung der auf dem Zink sich dabei immer vermehrenden negativen Ladungen dem elektolytischen Lösungsdruck das Gleichgewicht hält. Da die auf 1 Grammäquivalent der Ionen haftenden Ladungen sehr große sind, wird dieser Gleichgewichtszustand schon eintreten, wenn die Menge des in Lösung gegangenen Zinks nur sehr klein ist. Durch die beschriebene Ausbildung einer „elektrischen Doppelschicht“ am Zink erlangt dieses eine Spannungsdifferenz, ein bestimmtes elektrisches Potential, gegen die berührende Lösung.

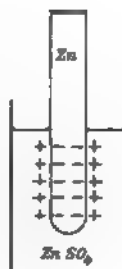


Fig. 42.

Die in die Lösung eindringenden Metallionen vermehren nun den osmotischen Druck der hier schon vorhandenen Zinkionen. Da dieser aber, wie wir sahen (S. 47), dahin strebt, die Konzentration der Lösung, in welcher er herrscht, zu vermindern, so widersetzt er sich der Konzentrationsvermehrung, welche der elektolytische Lösungsdruck anstrebt. Solange dieser ihm überlegen ist, wird sich am allgemeinen Gepräge der beschriebenen Erscheinung nichts ändern, nur wird im Grunde genommen nicht der elektolytische Lösungsdruck für sich, sondern nur seine Differenz gegen den osmotischen Druck die Kraft sein, welche die Ionen aus dem Metall in die Lösung zu treiben sucht.

Es ist nun aber auch der umgekehrte Fall wie beim Zink möglich, welcher sich z. B. beim Kupfer in Kupfersulfat verwirklicht, nämlich daß der elektolytische Lösungsdruck eines Metalles kleiner ist als der osmotische Druck seiner Ionen in einer Lösung eines seiner Salze. In diesem Falle kann, wenn das Metall in die Lösung taucht, der osmotische Druck der Ionen sein Streben, ihre Konzentration zu vermindern, betätigen, indem er Metallionen aus der Lösung heranstreift und aus ihnen auf dem eintauchenden Metall neue Metallteilchen niederschlägt. Jene werden dann dem Metall ihre positiven Ladungen erteilen (Fig. 43), während die ihnen in der Lösung gegenüber gewesenen Anionen die Lösung um das Metall herum negativ laden. Dadurch kommt hier nun ganz wie im ersten Fall eine elektrische Doppelschicht und damit ein Spannungsunterschied zwischen dem hier positiv geladenen Metall und der negativ sich ladenden Lösung zustande.

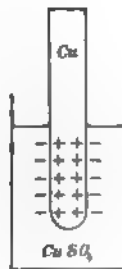


Fig. 43.

Gleichgewicht tritt wieder ein, wenn die Anziehung der negativen auf die positiven Ladungen gerade dem Druck, mit dem die letzteren dem Metall erteilt werden, die Wage hält. Dieser Druck ist die Differenz des osmotischen Druckes über den elektrolytischen Lösungsdruck des Metalles.

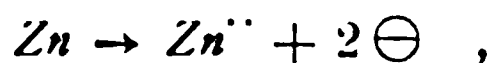
Bezeichnet P den elektrolytischen Lösungsdruck eines Metalles, und p den osmotischen Druck der Ionen dieses Metalles in der umgebenden Lösung, so wird also: wenn $P > p$ ist, das Metall negativ, die Lösung positiv elektrisch, wenn $P < p$ ist, das Metall positiv, die Lösung negativ elektrisch. Ist endlich $P = p$, so besteht keine Spannungsdifferenz zwischen Metall und Lösung, das Metall hat das Potential Null.

Um die Richtung des elektrischen Gegensatzes zwischen Metall und Lösung zu bezeichnen, gibt man dem Betrage des Spannungsunterschiedes beider, dem „Potential des Metalles“, das Vorzeichen der Ladung der Lösung. Von den Metallen nehmen erfahrungsgemäß ein positives Potential an die leicht oxydierbaren, unedlen Metalle wie *Al*, *Mg*, *Mn*, *Zn*, *Cd*, *Tl*, *Fe*, ein negatives dagegen, die schwer oxydierbaren, edlen Metalle wie *Cu*, *Hg*, *Ag*, wenn sie in Säuren oder die Lösungen ihrer einfachen Salze tauchen.

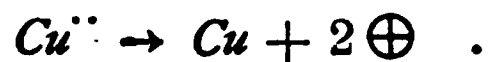
Der Umstand, daß Quecksilber von seinen Ionen positiv geladen wird, selbst wenn diese in so geringer Konzentration wie in lufthaltiger, mit Quecksilber in Berührung tretender Schwefelsäure vorhanden sind, bedingt das oben beschriebene Verhalten des Kapillarelektrometers. Die gegenseitige Abstoßung der $+$ Ladungen dehnt die Quecksilberoberfläche, auf welcher sie sich befinden, wirkt also der auf größte Verminderung der Oberfläche hinstrebenden Kapillarität entgegen. Zufuhr positiver Ladungen von außen vermindert daher noch mehr die Kapillarität, während negative Ladungen, solange sie nur die positiven beseitigen, deren Wirkung aufheben und die Kapillarität wieder mehr hervortreten lassen.

Solange nur ein Metall in die Lösung eines seiner Salze taucht, würde seine elektrolytische Lösungstension bzw. der Ionendruck sich nur in sehr kleinem Umfange durch Ionenübertritt betätigen, da, wie wir sahen, die von dieser hervorgerufenen Übergänge sehr bald zum Stillstand kommen müssen. Sobald man aber zwei Metallstücke, welche verschiedene Potentiale in ihren Lösungen erlangen, so miteinander vereinigt, daß die Lösungen sich berühren und die Metalle selbst durch eine metallische Leitung miteinander verbunden sind, sobald man also ein galvanisches Element durch einen Stromkreis schließt, so wird im Stromkreise negative Ladung von höherem Druck nach der Seite von geringerem Druck abfließen und die vorher von ihr festgehaltenen positiven Ladungen freigeben, so daß sie ebenfalls nach Stellen niedriger Spannung abfließen. Ebenso wie vorher aber zwischen Metall und Lösung unter Ionenübertritt eine Spannungsdifferenz sich ausbildete, wird es auch immer wieder geschehen, wenn die dabei erzeugten Ladungen abfließen; so kommt unter den genannten Bedingungen in dem von einem galvanischen Element gespeisten Stromkreis dauernder Strom zustande. Da hierzu, wie man sieht, zwei metallische Stellen von verschiedenem Potentiale erforderlich sind, und der Unterschied dieser Potentiale eben die Elektrizitätsbewegung im Stromkreise veranlaßt, so ist die EMK des galvanischen Elementes offenbar gleich der Differenz zwischen den Potentialen der beiden zur galvanischen Kette vereinigten Metallstücke. Indem diese Potentiale sich dauernd ausgleichen, und ihre Potentialdifferenz herabzusinken sucht, werden sie durch die erneuten Ionenübertritte, also durch chemische Änderungen, auf Kosten chemischer Energie, immer wieder hergestellt.

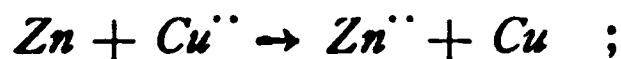
Betrachten wir nun noch einmal das Daniellsche Element, so ist hier das Potential des Zinks $= + \epsilon_{Zn}$, das des Kupfers $= - \epsilon_{Cu}$, ihre Differenz, die EMK des Elementes, also $= + \epsilon_{Zn} - (-\epsilon_{Cu}) = \epsilon_{Zn} + \epsilon_{Cu}$. Am Zink ist der freiwillig erfolgende chemische Vorgang



Quelle des hier auftretenden Potentials; am Kupferpol ist es der ebenfalls freiwillig erfolgende Vorgang



Beide unterstützen einander, so daß hier die Summe der absoluten Werte der Potentiale die EMK des Daniellschen Elementes gibt. Die gesamte in diesem ablaufenden chemische Änderung ist also die folgende



Man kann auch, unter Berücksichtigung, daß die von Cu^{++} verlassenen SO_4^{--} im Elektrolyten des Elements den entstehenden Zn^{++} zur Verfügung sind, Anfangs- und Endzustand bei dem Vorgange durch die Gleichung:



niedergeben. Der Unterschied im chemischen Verbindungsbestreben resp. Ionisierungsbestreben von Zink und Kupfer ist also im Grunde die Quelle der EMK des Daniellschen Elementes.

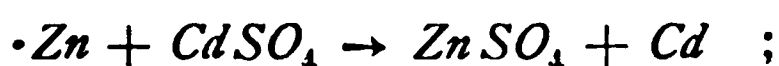
Stellen wir ein anderes Element vom gleichem Typus her, indem wir gegen Zn in Zinksulfat Cd in Kadmiumsulfat schalten. Das Kadmium läßt sich hierbei negativ, nur schwächer als Zink, die EMK dieses Elements ist $= +\epsilon_{Zn} - (+\epsilon_{Cd}) = \epsilon_{Zn} - \epsilon_{Cd}$. Am Zinkpol ist wieder der freiwillig verlaufende Vorgang



Die Quelle des Potentials am Zinkpol. Am Kadmium aber scheiden sich von selbst keine Ionen ab, vielmehr strebt es in die Lösung hinein und sucht sich negativ zu laden. Da aber hier das Potential niedriger ist als am Zink, strömt negative Ladung von letzterem ab durch den äußeren Stromkreis zum Kadmium und überwindet dessen Neigung in Lösung zu gehen, indem sie zwangsweise den Vorgang $Cd^{++} + 2\ominus \rightarrow Cd$ herbeiführt. Hierdurch bleibt nur die Differenz der absoluten Werte der Potentiale von Zink und Kadmium für andere Arbeit in diesem Stromkreise zur Verfügung, da auch von den gegeneinanderströmenden positiven Ladungen nur ihre Spannungsdifferenz am Kadmumpol mit den Kadmiumionen auftreten kann. Der chemische Vorgang, welcher die elektromotorische Betätigung des gedachten Zinkkadmiumelementes hervorruft, ist wiederum



oder, wenn die als die Quelle der Cd^{++} und Zn^{++} anzusehenden Salzmolekeln mit in Betracht gezogen werden,



Der Unterschied im Ionisierungs- resp. Verbindungsstreben von Zink und Kadmium ist also wiederum das Treibende.

Die EMK eines galvanischen Elementes ergibt sich also aus der Differenz der Einzelpotentiale zweier Metalle oder, allgemeiner gesprochen, zweier Stoffe von verschiedenem, unter Bildung von Ionen sich betätigenden chemischen Verbindungsstreben.

Quantitativ hängt nun der Betrag des Einzelpotentials von dem Betrage des elektrolytischen Lösungsdruckes und des diesem entgegenwirkenden osmotischen Druckes der in der Lösung bereits vorhandener Ionen ab. Nehmen wir diesen wiederum für ein Metall zunächst als kleiner an als jenen, so geht während der Stromlieferung Metall vom hohen Niveau des elektrolytischen Lösungsdruckes auf das niedere des osmotischen Druckes herab, und diesem Druckunterschied entspricht der höchste Betrag an elektrischer Arbeit, welcher bei unveränderten äußeren Bedingungen, zumal bei konstanter Temperatur, und unter Ausschluß aller Energieverluste durch den Lösungsvorgang eines Metallatoms zu gewinnen ist. Sind diese Voraussetzungen erfüllt, so ist es möglich, unter Aufwendung des

gewonnenen Arbeitsbetrages, also der gewonnenen Strommenge und Spannung, die vorher in den Ionenzustand übergegangenen Metallteile wieder quantitativ das Niveau des Metallzustandes emporzuheben. Einen so verlaufenden Vorgang nennt man vollkommen umkehrbar.

Ein Analogon zu dem gedachten Vorgange ist ein solcher, bei welchem ein Gasmolekel mechanische Arbeit leistet, indem sie vom Drucke p_1 auf den Druck p_2 herabgeht. Schließen wir auch hier alle Energieverluste aus und halten die Temperatur konstant (arbeiten wir also isotherm, wie man sagt), so ist die von dem Gase vollbrachte Arbeit die höchste, welche dasselbe bei einem Energieübergange zwischen den Drucken p_1 und p_2 leisten kann. Genau diese Arbeit muß wieder aufgewendet werden, soll bei gleichbleibender Temperatur, isotherm, das Gas vom Drucke p_2 auf den Druck p_1 wieder zusammengedrückt werden.

Der maximale Arbeitsbetrag A , welcher bei dem gedachten vollkommen umkehrbar verlaufenden Gasvorgange zu gewinnen ist, läßt sich folgendermaßen berechnen:

Wenn das Gas vom Druck p_1 aus auf den Druck p_2 herabgeht, vermehrt sein Volumen von v_1 auf v_2 . Denken wir uns diese Volumenvermehrung in eine sehr große Anzahl sehr kleiner Intervalle jedesmal um den Betrag dv fortschreitend, so wird im ersten dieser Intervalle anfangs der Druck p_1 herrschen und wir können dv so klein nehmen, daß nach erreichter Ausdehnung um dv immer noch annähernd p_1 herrscht. Dann ist die vom Gase durch die Ausdehnung geleistete Arbeit $a = p_1 \cdot dv$. In den folgenden Abschnitten wird aber dies immer weniger genau gelten, indem ja der Druck des Gases mit seiner Ausdehnung immer kleiner wird und stetig von p_1 auf p_2 abnimmt. Bezeichnen wir diese veränderlichen Drucke mit p , so wird die während des ganzen Prozesses zu gewinnende Arbeit A die Summe der sehr vielen kleinen Beträge $p dv$ sein, in denen p von p_1 auf p_2 abnimmt. Wollen wir also vom Volumen v_1 auf v_2 gelangen, so leistet hierbei das Gas die Gesamtarbeit

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p \cdot dv .$$

Um das Integral aufzulösen, berücksichtigen wir, daß nach den Gasgesetzen $p v = R T$ ist, wo T die absolute Temperatur, R die Gaskonstante ist, welche einen bestimmten Wert erhält, wenn v das Volumen von 1 Mol eines Gases ist. Wir wollen annehmen, daß es in der Tat, 1 Mol eines Gases war, welches von p_1 auf p_2 herabging.

Setzt man nun in dem für A entwickelten Integral

$$p = \frac{R T}{v} ,$$

so ergibt sich

$$A = R T \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = R T \ln \frac{v_2}{v_1} .$$

Da nun aber bei gleicher Temperatur für Gase $\frac{v_2}{v_1} = \frac{p_1}{p_2}$ ist, so folgt:

$$A = R T \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Dies ist der maximale Arbeitsbetrag, welchen man gewinnen kann, wenn ein Mol eines Gases vom Drucke p_1 isotherm und umkehrbar auf den Druck p_2 herabgeht. Wollen wir nun den analogen Fall betrachten, daß wir elektrische Arbeit gewinnen dadurch, daß ein Metallatom vom elektrolytischen Lösungsdruck des Metalles P auf den osmotischen Druck der Ionen p herabgeht, so wird

ε · b wo ε die bei diesem Vorgange zu gewinnende Spannung, b die beim Übergang eines Metallatoms in ein Ion auftretende Ladungsmenge bedeutet. Wir haben also

$$\varepsilon \cdot b = RT \ln \frac{P}{p}$$

Wollen wir ε in Volt messen, so ist b, wenn das Metall n-wertig ist, = nF, wobei wieder das elektrochemische Äquivalent 96540 Coulombs bedeutet. R haben wir (S. 49), wenn der Vorgang sich auf eine Grammmolekel eines Gases erstreckt, wir den Arbeitsbetrag in cal messen, = 1,99 (genauer = 1,98507) gefunden. Ein Grammion eines Metalles das völlige Analogon einer Gasmolekel ist, so können wir hier diesen Wert für R nur in elektrisches Maß umzurechnen. Früher (S. 11) gab sich 1 Volt × 1 Coulomb = 0,239 cal (genauer 0,23872 cal), d. h. 1,985 cal = 8,316 Volt × Coulomb. Setzen wir diese Werte oben ein und gehen durch Division mit 0,4343 von den natürlichen Logarithmen zu den dekadischen über, ergibt sich:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{8,316 \cdot T}{0,4343 \cdot n \cdot 96540} \cdot \log \frac{P}{p} \text{ Volt} \\ &= \frac{0,00019833 \cdot T}{n} \cdot \log \frac{P}{p} \text{ Volt oder abgerundet: } = \frac{0,0002 \cdot T}{n} \cdot \log \frac{P}{p} \end{aligned}$$

Nehmen wir eine bestimmte Temperatur, z. B. die gewöhnliche Temperatur 18°C = 273,09 + 18° abs. an, so wird für diese¹⁾

$$\varepsilon = \frac{0,057732}{n} \cdot \log \frac{P}{p} \text{ Volt, abgerundet } = \frac{0,058}{n} \log \frac{P}{p} \text{ Volt.}$$

Hierdurch ist bei 18° das Potential eines n-wertigen Metalles vom elektrolytischen Lösungsdruck P gegeben gegenüber einer Lösung, in welcher der osmotische Druck seiner Ionen den Betrag p besitzt.

Das Vorzeichen dieses Ausdruckes ist, da der Voraussetzung nach P > p, positiv. Ist in einem anderen Falle, wo das Metall den elektrolytischen Lösungsdruck P₁ hat und der osmotische Druck in der Lösung den Betrag p₁ besitzt, p₁ > P₁, so wird nach derselben Beweisführung

$$\varepsilon_1 = \frac{0,058}{n} \cdot \log \frac{p_1}{P_1}$$

oder

$$\varepsilon_1 = - \frac{0,058}{n} \cdot \log \frac{P_1}{p_1}$$

Diese Vorzeichen sind identisch mit der in dieser Hinsicht oben eingeführten Bezeichnungsweise.

Die hier entwickelte Formel für ein Elektrodenpotential ist von NERNST gegeben: sie ist für die weiteren Betrachtungen grundlegend.

Die Differenz zweier so bestimmten Potentiale ergibt die elektromotorische Kraft einer galvanischen Kette.

Die im einzelnen aus ihr sich ergebenden Folgerungen sollen nun näher betrachtet werden.

3. Konzentrations- und Flüssigkeitsketten.

Da das Potential eines Metalles außer von seiner chemischen Natur auch von der Konzentration der Ionen dieses Metalles in der Lösung abhängt, so wird zwischen zwei Stücken eines und desselben Metalles, welche in verschieden konzentrierten Lösungen seiner Salze tauchen, eine Potentialdifferenz auftreten. Galvanische

¹ W. NERNST, Zeitschr. Elektroch. 10, 629 (1904).

Ketten, deren elektromotorische Kraft auf diese Art zustande kommt, Konzentrationsketten.

Nehmen wir ein n -wertiges Metall vom elektrolytischen Lösungsdruck P seien p_1 und p_2 die osmotischen Drucke, welche von den Ionen dieses Metalls in zwei verschiedenen konzentrierten Lösungen seiner Salze ausgeübt werden. Hat dieses Metall gegenüber diesen beiden Lösungen bei 18° die Potentiale

$$\varepsilon_1 = \frac{0,058}{n} \log \frac{P}{p_1} \quad \text{und} \quad \varepsilon_2 = \frac{0,058}{n} \log \frac{P}{p_2}$$

und eine aus zwei Stücken dieses Metalles und den gedachten beiden Lösungen hergestellte Kombination hat die EMK

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{0,058}{n} \left(\log \frac{P}{p_1} - \log \frac{P}{p_2} \right) = - \frac{0,058}{n} \log \frac{p_1}{p_2}.$$

Hierbei bedeutet das Minuszeichen, daß, wenn $p_1 > p_2$ ist, p_1 also der in der konzentrierteren Lösung auf die Ionen des Elektrodenmetalles konzentrierteren Lösung angehört, der negative Strom es ist, welcher in der Zelle von der Seite höheren nach der niederen osmotischen Ionendruckes fließt.

Eine Konzentrationskette kann man etwa folgendermaßen praktisch herstellen: Ein senkrecht stehendes zylindrisches Glasrohr ist an seinem unteren Ende durch einen Stopfen verschlossen, durch den ein Metallstab hindurchgeführt ist; dieser wird mit der konzentrierten Lösung eines seiner Salze übergossen, diese dann vorsichtig mit einer gleichartigen und verdünnten Lösung überschichtet, in welche die zweite Elektrode aus dem in der Lösung vorhandenen Metalle eintaucht. Die in einer solchen Kombination vor sich gehenden Prozesse sucht die zwischen der oberen und der unteren Lösung bestehenden Konzentrationsunterschiede auszugleichen; aus der konzentrierteren Lösung scheiden sich dabei dem osmotischen Druck folgend, Metallionen auf der Elektrode aus, ihr positive Ladungen erteilend, während aus der in die verdünntere Lösung tauchenden Elektrode Metallteile positiv geladen als Ionen übertreten, auf der Elektrode negative Ladungen zurücklassend. So ist also die letztere der negative Pol, von der aus negative Ladungen in den äußeren Stromkreis abfließen, welche, wie wir gesehen, im Element dieser Elektrode zufließen.

In der oben beschriebenen Kombination ist außer an den Stellen, wo die Elektroden die Lösungen berühren, noch die Berührungsfläche der beiden Lösungen eine Stelle, an welcher elektromotorische Kräfte auftreten können. Deren Zustand hat namentlich W. NERNST¹⁾ theoretisch und experimentell behandelt.

Wird eine konzentrierte Lösung eines Stoffes mit einer verdünnteren überschichtet, so treibt der osmotische Druck die gelösten Teile, der Schwere entgegen, aus jener allmählich in diese hinüber, es erfolgt Diffusion so lange, bis die vorhandenen Konzentrationsunterschiede sich ausgeglichen haben. Ist der gelöste Stoff ein Elektrolyt, so befinden sich in der Lösung seine Ionen und suchen jedes für sich, gleich wie unabhängige Molekeln, dem auf sie wirkenden osmotischen Drucke zu folgen. Sie werden dies um so leichter können, je beweglicher sie sind, je größer ihre Wanderungsgeschwindigkeit ist. Da dies nun im allgemeinen für Kation und Anion eine verschiedene ist, wird das schneller wandernde Ion dem anderen vorausseilen, bzw. es werden in jedem Augenblicke zunächst mehr Ionen der einen als der anderen Art die Grenzfläche passieren. Seien die schneller wandernden Ionen etwa die Kationen, so wird auf diese Weise die verdünntere Lösung sich positiv laden, während die im Nachtrab verbleibenden Anionen der konzentrierteren eine negative Ladung erteilen. Diese Ladungen werden aber durch elektrostatische Anziehung die ersteren gebunden halten und

¹⁾ Zeitschr. phys. Ch. 2, 617 (1888); 4, 129 (1889).

enden Voraneilen der einen Ionenart entgegenwirken, während die andere in beschleunigtem Wandern veranlaßt wird. So werden sehr bald beide in äquivalenter Menge die Grenzfläche passieren, aber nur indem hier auch zwischen beiden Seiten eine „elektrische Doppelschicht“ sich ausbildet, wenn man beiden auf deren Seiten sich ausbildenden Ladungen Gelegenheit gibt, sich durch einen Schließungskreis auszugleichen, so wird, da der Zustandekommen dieses Spannungsunterschiedes fortbesteht, eine Flüssigkeitskette Strom liefern.

Betrag der elektromotorischen Kraft einer solchen finden wir durch Überlegung:

In dem fraglichen Elektrolyten n die Überföhrungszahl des einwertigen Kations, so $(1 - n)$ die des ebenfalls einwertig gedachten Kations, so wird in der Flüssigkeitskette Arbeit dadurch gewonnen, daß durch die größere Wanderungsgeschwindigkeit des einen Ions der in der Richtung des höheren osmotischen Druckes niederen zu erzielende Arbeitsbetrag größer ist als der, welcher zum Translokieren des anderen Ions in der entgegengesetzten Richtung während des Stromflusses erforderlich ist. Ist das Kation das schneller wandernde Ion, so werden, wenn Q Coulombs durch die Kette fließen, $(1 - n)Q$ Kationen vom Drucke p_1 auf den niederen p_2 überabgehen; dadurch wird die maximale Arbeit $(1 - n)RT \ln \frac{p_1}{p_2}$ gewonnen. Gleichzeitig müssen sich nQ Anionen in entgegengesetztem Sinne bewegen, ist also die Arbeit $nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$ zu leisten. Verfügbar bleibt also der Betrag:

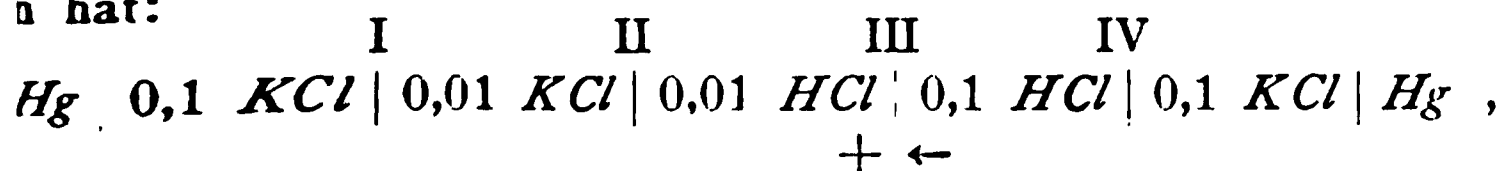
$$\varepsilon \times 96540 = (1 - n)RT \ln \frac{p_1}{p_2} - nRT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Es wurde entwickelt, daß $\frac{1 - n}{n} = \frac{l_K}{l_A}$, also $n = \frac{l_A}{l_K + l_A}$ ist; setzt man diesen Wert in die obere Gleichung ein und geht auf dekadische Logarithmen über, so erhält man für die EMK einer Flüssigkeitskette mit einwertigen Ionen:

$$\varepsilon = \frac{l_K - l_A}{l_K + l_A} \cdot 0,0002 T \log \frac{p_1}{p_2}.$$

Vorausgesetzt, $l_K > l_A$, so ist ε positiv, d. h. in der Kette fließt der Strom von der Lösung mit dem höheren osmotischen Drucke p_1 nach der Lösung mit dem niederen osmotischen Druck p_2 ; ist aber $l_A > l_K$, so geht der Strom in der entgegengesetzten Richtung. Je größer $l_K - l_A$ ist, um so höhere EMK erhält man.

solche von verhältnismäßig hohen Beträge kann man gewinnen, wenn man ein H-Rohr, welches an seinem unteren Enden Platindrähte eingeschmolzen hat, auf beide Seiten Quecksilber bringt, und dieses mit 0,1-n-KCl-Lösung füllt. Schichtet man auf diese nun auf einer Seite 0,01-n-KCl, auf der anderen Seite 0,1-n-HCl, und dann über beide 0,01-n-HCl, so daß man also hat:



Die Elektroden sind einander ganz gleich; an der Grenzfläche I kann nur eine kleine EMK zustande kommen, da für KCl sehr nahe $n = 0,5$, d. h. also $l_K - l_A = 0$ ist, und an den Grenzflächen II und IV haben wir die entgegengesetzten gerichteten Potentialunterschiede (s. folgende Formel), die hier auftretenden Werte der EMK heben sich also auf. Es bleibt nur die Grenzfläche III, an welcher eine in Hinblick auf die Wanderungsgeschwindigkeit der H verhältnismäßig beträchtliche Potential-

differenz auftreten wird. Beobachtet wurde hierfür 0,0357 Volt, und zwar wie zu erwarten, der $+$ Pol auf der Seite der verdünnteren Lösung. Für am Elektrolyte als starke Säuren, werden die Spannungsbeträge von Flüssigkeitsketten sehr viel unter dem angegebenen Werte liegen.

Im allgemeinen entstehen, wenn zwei Lösungen verschiedener Salze aneinander berühren, durch die Verschiedenheiten der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen Flüssigkeitsketten, welche wir bei obigem Beispiel für die Berührung von HCl und KCl schon erwähnten. Die Berechnung der EMK derartiger Ketten gestaltet sich nur dann relativ einfach, wenn in den sich berührenden Lösungen die Gesamtkonzentration der Ionen gleich, also $p_1 = p_2$ ist. Für die EMK solcher Flüssigkeitsketten gilt¹⁾:

$$\varepsilon = 0,0002 T \log \frac{l_K + l'_A}{l'_K + l_A},$$

wo l_K und l_A die Beweglichkeiten der Ionen des einen Elektrolyten l'_K und l'_A diejenigen der Ionen des anderen Elektrolyten sind, wenn diese alle einwertig sind. Wenn sie alle gleich- und m -wertig sind, ist die rechte Seite der Formel durch m zu dividieren.

Kehren wir nun zu den Konzentrationsketten zurück, so ist zu deren EMK jedenfalls der Betrag der zwischen den beiden verschieden konzentrierten Lösungen herrschenden Flüssigkeitskette zu addieren. So ergibt sich, wenn wieder nur einwertige Ionen gedacht wird, für 18°

$$\varepsilon = -0,058 \left[\log \frac{p_1}{p_2} - \frac{l_K - l_A}{l_K + l_A} \log \frac{p_1}{p_2} \right] = -0,058 \frac{2 l_A}{l_K + l_A} \log \frac{p_1}{p_2}.$$

Je nachdem $l_A > l_K$, also $2 \times l_A > l_K + l_A$ ist, oder das Gegenteil eintritt, vermehrt oder vermindert die Flüssigkeitskette die Spannung der Konzentrationskette, mit anderen Worten: sie ist im ersten Falle gleich, im zweiten aber entgegengesetzte Stromrichtung besitzt.

Für den Fall, daß es sich um mehrwertige bzw. verschiedenwertige Ionen handelt, wird die Berechnung der Flüssigkeitsketten schwieriger; man ist daher bestrebt, ihre EMK durch die Versuchsanordnung auf verschwindend kleine Werte herabzudrücken. Ein Weg hierzu ist von NERNST²⁾ angegeben, und besteht darin, daß, wenn es sich z. B. um Konzentrationsketten eines Metalls handelt, man die beiden miteinander in Berührung zu bringenden Lösungen mit reinem Wasser mit der Lösung eines Alkalisalzes in überschüssiger Konzentration herstellt, welches mit dem vorliegenden Metallsalz das Anion gemeinsam hat. Dann besitzen die beiden aneinander grenzenden Lösungen insgesamt nur einen geringen Konzentrationsunterschied, und es beteiligen sich die Ionen des Metallsalzes nur in geringfügigem Maße an der Stromleitung durch die Grenzfläche ihrer beiden Lösungen. Da gerade durch die Übernahme des Stromtransportes von seiten des Metallsalzes die Flüssigkeitskette zustande kommt, wird durch diesen Kunstgriff ihr Betrag auf ein unmerklich kleines Maß erniedrigt.

Kann die letztere bei solcher Anordnung vernachlässigt werden, so kann man zu der einfacheren Formel für die elektromotorische Kraft der Konzentrationsketten zurückgreifen. Berücksichtigt man, daß der osmotische Druck einer Konzentration des Körpers, von dem er ausgeht, proportional ist, und nennt man die zum Druck p_1 gehörige Ionenkonzentration c_1 , die zu p_2 gehörige c_2 , so ergibt sich für Konzentrationsketten, deren Elektroden in Lösungen von den Konzentrationen c_1 und c_2 des zugehörigen Ions tauchen

$$\varepsilon = \frac{0,0002 T}{n} \log \frac{c_1}{c_2},$$

¹⁾ M. PLANK, Wied. Ann. 40, 561 (1890).

²⁾ Vgl. S. BUGARSKY, Zeitschrift anorg. Ch. 14, 150 (1897); R. ABEGG und E. F. Zeltschr. f. phys. Ch. 30, 545 (1899); O. SACKUR, Zeitschr. Elektroch. 7, 781 (1901).

wiederum die Wertigkeit dieses Ions bedeutet. Als Konzentration eines sei die in 1 Liter vorhandene Zahl von Grammionen bezeichnet.

Die Formel kann man zur Vorausberechnung der EMK von Konzentrationsketten nach bekannten Konzentrationswerten, oder bei ermitteltem Wert der EMK

Feststellung des Verhältnisses $\frac{c_1}{c_2}$ verwenden.

Die Kette $Ag | \frac{1}{10}\text{-}n\text{-}AgNO_3 | \frac{1}{100}\text{-}n\text{-}AgNO_3 | Ag$ läßt für ϵ den Betrag von 1 Volt bei 18° voraussagen, da, soweit man aus der Leitfähigkeit schließen kann, in $\frac{1}{10}\text{-}n$ -Silbernitratlösung 8,7 mal soviel Silberionen als in $\frac{1}{100}\text{-}n$ -Silbernitratlösung vorhanden sind. Wird je ein Silberdraht in die beiden, in zwei nebeneinander stehenden Gläschen befindlichen Lösungen eingetaucht, welche zugleich einige Prozente $NaNO_3$ enthalten, und werden die Gläschen durch einen U-Rohr, in welchen die gleiche $NaNO_3$ -Lösung sich befindet, miteinander in Verbindung gesetzt, so beobachtet man 0,055 Volt.

Taucht eine Silberelektrode in eine 0,05-normale Silbernitratlösung und setzt man dieser so viel Cyankali zu, daß sie davon $\frac{1}{1}$ -normal wäre, und schaltet man die Elektrode gegen eine andere in $\frac{1}{1}$ -normale Silbernitratlösung tauchende Silberelektrode zu einer Kette, so ist deren EMK = 1,327 Volt¹⁾. In der hier benutzten cyankalischen Lösung befindet sich das Silber infolge der Anwesenheit des großen Überschusses an Cyankali im wesentlichen in Gestalt des Salzes $Ag(Cy)_3$. Ein komplexes Anion wie das dieses Salzes denkt man sich, wie oben angegeben (S. 57), im Gleichgewicht mit einer gewissen kleinen Konzentration der freien Metallionen, also hier $AgCy_3''$ neben wenig Silberionen. Deren Betrag ergibt sich aus der EMK obiger Kette zu $8 \cdot 10^{-24}$ Grammionen Silber in 1 Liter²⁾. Ähnlich wie hier sind stets Metallelektroden, welche in die Lösung eines ihrer Komplexsalze tauchen, erheblich positiver d. h. unedler als gegen die Lösungen einfacher Salze des Metalles.

¹⁾ G. BODLANDER und W. EBERLEIN, Zeitschr. anorg. Ch. 39, 224 (1904).

²⁾ Vergleicht man hiermit, daß, wie es auf mehrfachen Wegen wahrscheinlich geworden ist, ein Grammatom eines Elementes der Masse von 10^{24} einzelnen Atomen entspricht, so folgt, daß in 1 Liter obenerwähnter Silbercyankaliumlösung nur noch 8 einzelne Silberionen vorhanden sein. Würde man dieses Liter in 10 Teile zu je 100 ccm teilen, so enthielten zwei derselben kein Silberion. Da nun aber das Potential der gedachten Lösung mit jeder beliebigen Menge derselben erhalten werden kann, ist, streng genommen, damit die Annahme unvereinbar, daß die Silberionen für das Potential bestimmend, dieses also hier durch den Vorgang $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$ bedingt wäre. Auch durch die Vorstellung, daß in jedem Augenblick in den komplexen Ionen immer kleine Mengen von Silberionen erzeugt würden, und diese sehr schnell wieder zu jenen zusammenträten, so daß also zwar im ganzen immer nur die oben beschriebene kleine Ag^+ -Konzentration herrscht, aber doch in raschem Wechsel an den verschiedensten Stellen der Lösung Silberionen vorübergehend auftauchen, beseitigt man die Schwierigkeiten nicht, da, wie F. HABER [Zeitschr. Elektroch. 10, 433 und 773 (1904)] berechnet hat, die Geschwindigkeit, mit welcher diese abwechselnden Zersetzungen und Neubildungen zu erfolgen hätten, außerordentlich viel größer sein müßte, als die höchste uns bekannte Geschwindigkeit, die Lichtgeschwindigkeit. Es ist vielmehr nach HABER sehr wahrscheinlich, daß der Vorgang $Ag + 3(Cy)' \rightarrow AgCy_3'' + e^-$ das Potential des Silbers in cyankalischer Lösung bestimmt. Freilich ist dieses auch dann den gleichen Betrag, als ob es von jener winzigen Silberionenkonzentration bestimmt würde. In dem Gleichgewicht $AgCy_3'' \rightleftharpoons Ag^+ + 3(Cy)'$ ist $c_{Ag^+} = k' \frac{c_{AgCy_3''}}{(c_{Cy'})^3}$. Setzt man dies in den Ausdruck $\epsilon = 0,058 \log \frac{P_{Ag}}{k'' c_{Ag}}$ ein, in welchem k'' ein die Beziehung des osmotischen Druckes zur Konzentration darstellender Faktor ist, und setzt man $k' \cdot k'' = k$, so wird $\epsilon = 0,058 \log \frac{P_{Ag} \cdot (c_{Cy'})^3}{k \cdot c_{AgCy_3''}}$. In ähnlicher Weise dürften sich ganz allgemein die Potentiale eines Metalles gegen seine Komplexsalzlösungen darstellen lassen. Im allgemeinen wird es für die Verwertung solcher Potentiale freilich genügen, wenn man sie zu der mit dem Betrag des Potentials zu vereinbarenden Ionenkonzentration des Metalles in Beziehung setzt; doch sollte man dabei nicht vergessen, daß sehr oft diese Ionenkonzentrationen viel zu klein sind, um unmittelbar das Potential bestimmen zu können.

Eine Konzentrationskette, von der wir später mehrfach Gebrauch machen werden, ist diejenige, in welcher sich Wasserstoff einmal über einer Säure das andere Mal über einer Alkalilösung befindet. Die Wasserstoffionen reihen sich ja als Kationen den Metallionen an; benutzt man die Fähigkeit des Wasserstoffs, sich in Platinschwarz, also in der Oberflächenschicht eines plattinierten Platinbleches, zu lösen, so hat man den sonst nicht leitenden Wasserstoff in einer metallisch leitenden Lösung, mit deren Hilfe man eine Wasserstoffelektrode ganz ebenso wie eine Metallelektrode herstellen kann. Ihr Potential ist dann durch die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung, in welche sie eintaucht, gegeben, außerdem aber auch durch die vom Druck des gasförmigen Wasserstoffs abhängige Konzentration des Wasserstoffs im Platin. Umspült aber reiner Wasserstoff von Atmosphärendruck den oberen Teil eines plattinierten Platinbleches, dessen unterer Teil in irgend eine Lösung taucht, so ist das Potential dieser Elektrode nur noch von der in letzterer vorhandenen H^+ -Konzentration bedingt.

Haben wir nun solche Elektroden einmal in $1/1$ -normaler starker Säure, das andere Mal in $1/1$ -normaler Lösung einer starken Basis, so liegt eine Konzentrationskette in bezug auf H^+ vor. Daß deren Konzentration in der sauren Lösung nicht erheblich unter $1/1$ -normal liegt, etwa $= 0,8$ ist, folgt aus dem hohen Dissoziationsgrade dieser Lösungen.

Auch in der wässrigen Lösung eines Alkalis haben wir eine, wenngleich äußerst geringfügige H^+ -Konzentration anzunehmen. Es ergab sich oben aus der Leitfähigkeit reinsten Wassers für 18° $c_{H^+} \times c_{OH^-} = 0,56 \times 10^{-14}$. In einer $1/1$ -normalen Lösung eines starken Alkalis kann $c_{OH^-} = 0,8$ gesetzt werden; dann ergibt sich $c_{H^+} = 0,7 \cdot 10^{-14}$.¹⁾ Die EMK der Säurealkalikette berechnet sich hiernach, wenn man von der Flüssigkeitskette absieht, zu

$$\varepsilon = 0,058 \log \frac{0,8}{0,7 \cdot 10^{-14}} = 0,81 \text{ Volt.}$$

Der Säurepol ist der positive. Nach W. OSTWALDS²⁾ und M. LE BLANCS³⁾ Messungen wurde gefunden, wenn man das Ergebnis unter Berücksichtigung des von W. NERNST⁴⁾ für die auftretende Flüssigkeitskette berechneten Wertes korrigiert, 0,81 Volt. Kennen wir also das Potential einer Wasserstoffelektrode in starker normaler Säure, so ist es gegenüber Normalalkalilauge um 0,81 Volt positiver.

Diese Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung ist sehr bemerkenswert und sichert sehr unsere der Berechnung zugrunde gelegte Kenntnis der Dissoziationskonstante des Wassers, welche auch auf anderen Wegen noch bestätigt worden ist.

Schließlich sei auf folgende Nutzanwendung der Formel für die EMK von Konzentrationsketten hingewiesen: Hat man zwei Lösungen eines n -wertigen Metalles, in welchen sich die Konzentrationen seiner Ionen wie 10 : 1 verhalten, so ist stets gegenüber der letzteren das Potential des Metalles bei gewöhnlicher

Temperatur (18°) um $\frac{0,058}{n}$ Volt positiver als gegen die erstere. Verhalten sich aber in den Lösungen nicht die Konzentrationen der Metallionen, sondern diejenigen einfacher Salze dieses Metalles wie 10 : 1, so ist das Konzentrationsverhältnis der Metallionen in solchen Lösungen, in Hinblick auf die mit der Verdünnung fortschreitende Dissoziation, stets um mehr oder weniger kleiner als 10 : 1. Dann stellt die oben für ein eine Zehnerpotenz betragendes Verhältnis der Ionenkonzentration berechnete Potentialdifferenz einen Höchstwert dar.

¹⁾ Bei einer Konzentration von 10^{-14} Grammionen in 1 Liter dürfen in 1 cbmm noch 10^4 einzelne Ionen als vorhanden angenommen werden. In solcher Konzentration können die Ionen also noch unbedenklich als unmittelbar potentialbestimmend gelten; vgl. die Fußnote auf der vorigen Seite

²⁾ Zeitschr. phys. Ch. 11, 521 (1893).

³⁾ Zeitschr. phys. Ch. 12, 353 (1893).

⁴⁾ Zeitschr. phys. Ch. 14, 155 (1894).

4. Daniellsche Ketten.

Die Strom erzeugende Arbeitsleistung in Konzentrations- und Flüssigkeitsketten ist nicht eigentlich eine chemische Arbeit, sondern vielmehr nur osmotische Arbeit, indem der Ausgleich von Konzentrationsunterschieden die Quelle der entwickelten elektrischen Energie darstellt. Der Vorgang ist völlig analog dem, bei welchem Gas von höherer Konzentration, höherem Druck, auf niederen Druck übergeht. Dabei wird bekanntlich das sich ausdehnende Gas kälter, bzw. nimmt es, wenn man seine Temperatur konstant hält, Wärme aus der Umgebung auf und zieht diese zur Leistung mechanischer Arbeit heran. In ganz derselben Weise liefert eine Konzentrationskette Strom unter Abkühlung und ihre bei isothermem Verlaufe zu gewinnende maximale Leistung elektrischer Energie geschieht auf Kosten von Wärme aus der Umgebung.

In dem oben besprochenen Daniellschen Element aber ist, wie dargelegt wurde, ein chemischer Vorgang, die Ausfällung des Kupfers durch Zink, die Quelle der zu gewinnenden elektrischen Arbeit. Ihr Betrag ergibt sich hier aus der Differenz der Potentiale von zwei verschiedenen, in die Lösung je eines ihrer Salze tauchenden Metalle zu

$$\varepsilon = \frac{0,0002 T}{n_1} \log \frac{P_1}{p_1} - \frac{0,0002 T}{n_2} \log \frac{P_2}{p_2} ,$$

wobei die Werte mit dem Index 1 auf das eine, diejenigen mit dem Index 2 auf das andere Metall sich beziehen. Wiederholt sei, daß die verschiedenen Vorzeichen der Potentiale durch die Bedingung $P \leq p$ gegeben sind, also obige Formel nicht ändern. In ihr muß, damit der ganze Ausdruck positives Vorzeichen behält, das Potential des Metalles, auf welches sich P_1 und p_1 beziehen, das positivere sein; dasselbe bildet dann im Sinne der für die Vorzeichen der Potentiale oben erwähnten Bezeichnungsweise den negativen Pol der Kette.

Die Gültigkeit obiger Formel hat zur Voraussetzung, daß der Sitz der elektromotorischen Kraft von Ketten nach dem Typus der Daniellschen, die man kurzweg auch Daniellsche Ketten nennt, lediglich in den Potentialsprüngen an den Berührungsstellen der Metalle mit der zugehörigen Lösung zu suchen ist. Außer diesen Grenzflächen verschiedener Stoffe können für die Erzeugung von Spannungsdifferenzen noch in Frage kommen diejenige, an welcher die beiden Metalle im Schließungskreise sich berühren, sowie diejenige, wo die beiden Metalllösungen zusammenstoßen. An ersterer Stelle suchte ja VOLTA den Sitz der EMK galvanischer Elemente. Es hat sich jedoch gezeigt, daß verschiedene Metalle, welche sich unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit berühren, wenn überhaupt, so höchstens ganz verschwindend kleine Potentialdifferenzen geben, welche hier jedenfalls vernachlässigt werden können. Auch die an der Grenzfläche der beiden Metallsalzlösungen auftretende Flüssigkeitskette kann gemäß der für gleichkonzentrierte Lösungen verschiedener Salze oben gegebenen Formel (S. 106) oft auf verschwindend niedrigen Werten gehalten werden, weil ja ähnliche Salze gerade von Schwermetallen im allgemeinen gleiche Dissoziationsgrade, und die Metallionen nur wenig voneinander verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten besitzen. Die obige Formel kann somit als sehr angenäherter Ausdruck der elektromotorischen Kraft Daniellscher Ketten gelten.

Diese Formel besagt, daß außer von der durch die Größen P_1 und P_2 zum Ausdruck gelangenden chemischen Eigenart der in der Kette gegeneinander geschalteten Metalle, auch die für die Beträge der osmotischen Drucke p_1 und p_2 maßgebende Konzentration der Ionen dieser Metalle bestimmend ist für die Höhe der elektromotorischen Kraft. Gibt man für zwei gleichwertige Metalle, also für den Fall $n_1 = n_2$, obiger Formel die Gestalt

$$\varepsilon = \frac{0,0002 T}{n} \left(\log \frac{P_1}{P_2} - \log \frac{p_1}{p_2} \right) ,$$

so sieht man, daß die EMK eines Elementes vom Typus des Daniellsche gegebenen Metallen noch geändert werden kann, wenn sich das Verhältnis Ionenkonzentrationen in den beiden Metalllösungen ändert. Da die meisten Salze der Schwermetalle im allgemeinen etwa gleichen Dissoziationsgrad haben, wird man durch gleichmäßige Verdünnung beider Lösungen, oder durch Verwendung gleichkonzentrierter Nitrat-, Acetat-, Chloridlösungen statt der meist benutzten Sulfatlösungen an der EMK solcher Elemente kaum etwas ändern. Gegenüber kann man sie steigern dadurch, daß man der Metallsalzlösung am negativen Pol eine möglichst kleine, der am positiven Pol eine möglichst große Ionenkonzentration erteilt.

Das hat schon vor längerer Zeit MEIDINGER empirisch für das Daniell-Element festgestellt und benutzt, als er diesem eine praktisch brauchbarere Form vor allem durch Verminderung des inneren Widerstandes und durch mögliche

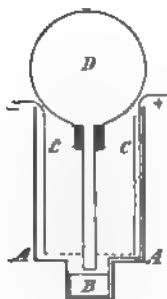


Fig. 44.

Konstanthaltung seiner EMK, zu geben suchte. Die nach ihm benannte Form des Daniell-Elementes, das Meidinger-Element, welches z. B. in der Schwachstromtechnik, der Telephonie eine lange Zeit große Verbreitung hatte, bedient sich eines verengten zylindrischen Glasgefäßes A (Fig. 44). In dem unteren Teile liegt ein spiralförmig aufgewundenes, nach oben durch einen isolierten Draht abgeleitetes Kupferband B als positiver Pol, während parallel der Wand des weiteren Teils ein Zinkblech C als negativer Pol in das Gefäß eingestellt ist. Dieses wird mit 10prozentiger Magnesiumsulfatlösung gefüllt, die Konzentration der Zinkionen am Zinkpol ist also auch nach längerer Zeit eine geringfügige. Die Kupferlösung wird an das Kupfer aus einer mit festem Kupferpulver und gesättigter Kupfersulfatlösung beschickten umgekehrten Glas- oder Kugelhülle D zugeführt, deren Mündung mittels eines Korkes ein schmales, bis zum Kupfer reichendes Glasrohr trägt; aus diesem sinkt gesättigte Kupferlösung nach unten und schichtet sich unter die Magnesiumsulfatlösung. Ein vorgerichtetes Element gibt bei 30 Ohm Widerstand eine Klemmenspannung von 1,0 Volt und behält diese verhältnismäßig lange bei.

Eine weitere wichtige Anwendung findet die schon gegebene Formel für die Daniellsche Ketten bei der Einrichtung der Normalelemente (vgl. S. 109). Um deren für lange Zeit bei bestimmter Temperatur unveränderliche EMK zu gewährleisten, dürfen die Konzentrationen der die Elektroden bespülenden Lösungen während der Benutzung des Elementes sich nicht ändern, sie müssen also im Zustande der Sättigung erhalten bleiben. Daher umgibt man die Elektroden nicht mit der gesättigten Lösung ihrer Salze sondern auch mit festem Salz. Da aber mit wechselnder Temperatur die Konzentration verschiedener gesättigter Salzlösungen meist verschieden starke Änderungen erfährt, ist dann auch eine erhebliche Änderung der EMK, ein hoher Temperaturkoeffizient des Elementes, zu erwarten. Das trifft z. B. beim Clark-Element in Hinblick auf die starke Zunahme der Löslichkeit von Zinksulfat im Verhältnis zu der des Merkursulfates mit steigender Temperatur zu; das Potential von Kadmiurn gegen gesättigte Kadmiurnlösung unterliegt aber solchen Änderungen nur in sehr geringem Maße, da die entsprechende relative Löslichkeit des Kadmiurnsulfates von der Temperatur nur sehr wenig beeinflusst ist; daher hat das Kadmiurnelement den verhältnismäßig sehr kleinen Temperaturkoeffizienten, welcher seine praktische Anwendung so bequem macht. Die Konzentration der Merkurionen am positiven Pol der Normalelemente wird ebenfalls durch die Sulfatkonzentration der umgebenden Lösung bedingt. In einer Merkursulfatlösung muß das Löslichkeitsprodukt

$$(c_{Hg})^2 \cdot c_{SO_4} = \text{konst.}$$

en. Da nun Merkursulfat sehr schwer löslich ist, vermindert das in der vorhandene Zink- oder Kadmiumsulfat durch seine SO_4 sehr erheblich die Konzentration des Hg und ist dadurch mitbestimmend auch für das Potential der Quecksilberelektrode.

Normalelektroden und Einzelpotentiale der Metalle; Spannungsreihe.

Wie die Daniellschen Ketten zeigen, wie wir sahen, in ihrer EMK stets die Differenz der Potentiale zweier Metalle. Es ist nun eine theoretisch und auch sehr wichtige Aufgabe, für jedes einzelne Metall diejenigen Arbeitsbedingungen festzustellen, welche bei seinem Übergange in seine Ionen, bzw. bei dem umgekehrten Vorgange gewonnen werden können.

Die Lösung dieser Aufgabe ermöglicht sich nur auf dem Wege, daß ein solches Element sich herstellen läßt, dessen eine Elektrode das Potential besitzt, für welche also im Sinne der Nernstschen Formel $P = p$ ist. Liegt eine solche also z. B. mit $\varepsilon_2 = 0$ vor, so wird, da dann $EMK = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ ist, etwa $EMK = \varepsilon_1$, die für ein solches Element beobachtete EMK wäre gleich dem Potential der Elektrode, welche in diesem Element derjenigen vom Potential Null entgegengestellt wäre. Würde auf diese Weise das Potential einer einzelnen Elektrode bestimmt sein, so brauchte man diese nur der Reihe nach mit anderen Elektroden zu galvanischen Elementen zu kombinieren und würde dann aus den Differenzen der EMK solcher Elemente und dem Potentiale der ersten Elektrode die Potentiale der anderen Elektroden finden.

Eine Elektrode vom Potential Null hat man geglaubt, in der sogenannten Null- oder Tropfelektrode gefunden zu haben. Läßt man nämlich z. B. in ein mit verdünnter Schwefelsäure beschicktes Gefäß, auf dessen Boden sich Quecksilber befindet, aus einer feinen Öffnung Quecksilber fließen, so daß es alsbald in Tropfen zerfällt, und verbindet die unter der Schwefelsäure ruhende mit dem oben einfließenden Quecksilbermasse durch einen Schließungsdraht, so kann man, daß in diesem ein Strom fließt, und zwar vom ruhenden nach dem fließenden Quecksilber. Diese Erscheinung kann man folgendermaßen deuten: Die mit Quecksilber in Berührung stehende Schwefelsäure enthält, z. B. durch den Einfluß des Luftsauerstoffes, kleine Mengen von Quecksilbersalz. Wegen des niedrigen Betrages der elektrolytischen Lösungsspannung des Quecksilbers ist der durch diese kleinen Salzmengen gegebene osmotische Druck der Ionen, um, wie wir oben sahen, das Quecksilber positiv zu laden und die Oberfläche der Kapillarspannung entgegen auszudehnen. Solange nun an der kleinen Öffnung eine ruhende Quecksilberkuppe besteht, hat diese gegen eine bestimmte Lösung das gleiche Potential wie eine größere Masse Metalles. Läßt man aber aus der feinen Öffnung das Quecksilber ausfließen, so dehnt sich unter dem Druck des nachfolgenden Quecksilbers zunächst, ehe ein Tropfen abreißt, das Quecksilber aus der Öffnung hervor. Das ist eine Wirkung, wie sie durch stärkere positive Ladung auch hervorgebracht würde. Um das Gleichgewicht an der Oberfläche herzustellen, müssen aus der Lösung Quecksilberionen auf den sich bildenden Tropfen übergehen. Die Lösung um diesen Tropfen wird an Quecksilber verarmen, und eine stärker geladene Doppelschicht auf dem ruhendem Quecksilber auf dem aus seiner Öffnung eben austretenden Quecksilber entstehen und mit diesem, wenn es als Tropfen schließlich abreißt, zum Boden des Gefäßes ruhenden Quecksilbermasse zugeführt werden. An der neuen Oberfläche wird dann, indem Quecksilber in Lösung geht, der normale Lösungszustand wieder hergestellt. Es bildet sich also zwischen tropfendem und ruhendem Quecksilber, wie W. NERNST¹⁾ ausführte und W. PALMAER²⁾ experimentell

¹⁾ Zeitschr. Elektroch. 4, 29 (1897).

²⁾ Zeitschr. phys. Ch. 25, 265 (1898) u. 28, 257 (1899).

erwiesen hat, eine Konzentrationskette heraus, welche an der ruhenden Metallmasse die größere Konzentration an Merkurionen besitzt. Die Verarmung der Ionen kann an der tropfenden Elektrode so weit gehen, bis der osmotische Druck der Quecksilberionen dessen elektrolytischem Lösungsdruck gleich ist. Darüber hinaus kann sie nicht gehen, da sonst unter dem elektrolytischen Lösungsdruck Merkurionen aus dem tropfenden Quecksilber in Lösung gehen würden, bis wieder osmotischer Druck und Lösungsdruck gleich geworden sind. Die Tropfelektrode wird also so lange ihr Potential gegen ruhendes Quecksilber steigern können, bis $P = p$ an ihr geworden ist, sie also gegen die Lösung das Potential Null hat.

Indem man nun annimmt, daß wenn in Lösungen, welche sehr arm an Quecksilberionen sind, also dessen schwerlösliche Salze enthalten, der maximale Potentialunterschied zwischen schnell tropfendem und ruhendem Quecksilber erreicht ist, dann an jenem tatsächlich das Potential Null besteht, kann man die gefundene EMK einer aus ruhendem und tropfendem Quecksilber hergestellten Kette dem Potential des ruhenden Quecksilbers gegen die angewandte Lösung gleich setzen.

Auf diesem zuerst von W. OSTWALD¹⁾ angegebenen Wege hat man, zumal an den sehr sorgfältigen Messungen von F. PASCHEN²⁾ unter anderem gefunden:

$$\text{Hg} / \text{HgCl} \text{ in } \frac{1}{2} - n - \text{KCl} = -0,56 \text{ Volt.}$$

Stellt man nun aus Quecksilber und Quecksilberchlorür, welche sich unter $\frac{1}{2} - n - \text{KCl}$ -Lösung befinden, und aus irgend einem anderen in seine Lösung tauchenden Metalle eine Daniell'sche Kette her und bestimmt deren EMK, so ist damit, da jetzt das Potential des Quecksilbers hier bekannt ist, das Potential des zweiten Metalles ohne weiteres bestimmt. Eine Elektrode, welche nach Bereitung nach einer gegebenen Vorschrift stets ein genau bestimmtes Potential gegen die berührende Lösung zeigt, wird eine Normalelektrode oder Bezugselektrode genannt. Da das Quecksilber vor anderen Metallen den Vorzug hat, als Flüssigkeit stets eine gleichmäßige Oberfläche zu besitzen, und daher nicht wie feste Metalle leicht kleine auf Oberflächenänderungen beruhende Unsicherheiten im Potential zeigt, so werden Normalelektroden mit Vorliebe mittels Quecksilber hergestellt. Eine Quecksilberelektrode, welche mit Kalomel und $\frac{1}{2} - n - \text{KCl}$ -Lösung in leitende Berührung gebracht ist, zeigt ein mit großer Sicherheit sich einstellendes, ganz konstantes Potential³⁾ und wird unter der Bezeichnung Normalkalomel- oder Kalomelelektrode nach OSTWALDS Vorgange sehr allgemein gebraucht; sie hat also gegen die das Maximum ihres Potentials zeigende Tropfelektrode den Wert $-0,56 \text{ Volt}$.

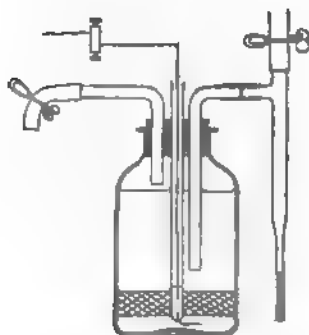


Fig. 45.

Man stellt sie für praktische Messungen zweckmäßig folgendermaßen her (Fig. 45): Auf den Boden eines weithalsigen Glasfläschchens bringt man eine $\frac{1}{2}$ bis 1 cm hohe Schicht aus sorgfältigst gereinigtem Quecksilber, darüber einige Gramm fein verteiltes Kalomel und füllt das Gläschen bis fast an den Hals mit $\frac{1}{2} - n - \text{KCl}$ -Lösung, welche man zuvor mit Quecksilber und etwas Kalomel gründlich durchgeschüttelt hat. Der das Gefäß gut abschließende Stopfen trägt drei Bohrungen. Durch die eine derselben geht ein einen kleinen eingeschmolzenen

Platindraht tragendes Glasrohr, in welchem zur Stromleitung ein Tropfen Quecksilber und ein Kupferdraht sich befinden; der Platindraht muß sich ganz unter

¹⁾ Zeitschr. phys. Ch. 1, 583 (1887).

²⁾ Wiedem. Ann. 41, 22 (1891).

³⁾ S. COGGESHALL, Zeitschr. phys. Ch. 17, 62 (1895); L. Sauer, ebenda 47, 146 (1904).

am Quecksilber der Elektrode befinden. Durch die beiden anderen gehen zwei rechtwinklig gebogene Glasrohre; eines derselben trägt einen mit Quetschhahn verschließbaren Gummischlauch und mündet dicht unter dem Stopfen. Das andere steht mit einem \perp -Rohr in Verbindung, dessen oberes Ende mit Gummi und Quetschhahn verschlossen ist, während das untere ausgezogene Ende einen leicht zu entfernenden Pfropf aus Filtrierpapier trägt. Bläst man jetzt von dem ersteren Rohr Luft in das Gefäß, so füllt sich das zweite Rohr mit der Chlorkaliumlösung; man schließt die Quetschhähne, und die Elektrode ist gebrauchsfertig und kann nun mit einer anderen Lösung in Verbindung gebracht werden. Ist die Messung mit dieser vollendet, so ersetzt man den Papierpfropfen im Ansatzrohr durch einen anderen, nachdem letzteres mit etwas aus dem Gefäß herausgeblasener Chlorkaliumlösung ausgespült ist, und eine neue Messung kann beginnen¹⁾.

Das Potential der Kalomelelektrode fand man unter Umständen ein wenig durch äußere Erschütterungen beeinflusst. Da dieser, später auf ungenügende Sättigung der Chlorkaliumlösung mit Kalomel zurückgeführte, Übelstand stets fort-dauert, wenn man als Elektrolyt $\frac{1}{10}$ - n - KCl -Lösung anwendet²⁾, so hat man mit dieser Lösung die sogenannte Zehntelnormalkalomelektrode hergestellt und auch vielfach benutzt. Infolge der geringeren Cl' -Konzentration wird im Löslichkeitsprodukt des Quecksilberchlorürs $c_{Hg} \times c_{Cl'} = \text{Konst.}$ hier c_{Hg} größer als in $\frac{1}{1}$ - n - KCl -Lösung; deshalb muß das Potential dieser Elektrode negativer sein als das der Normalkalomelektrode. Gefunden ist zwischen beiden der Potentialunterschied 0,0514 Volt. Unter Berücksichtigung der Flüssigkeitskette

$$\begin{array}{c} n-KCl/0,1-n-KCl = 0,0003 \text{ Volt} \\ + \leftarrow \end{array}$$

ergibt sich bei 18° für das Potential der Zehntelnormalkalomelektrode oder kurz der Zehntelnormalelektrode $-0,6117$ Volt³⁾ gegen die Tropfelektrode.

Die Art der Verwertung der mit Hilfe dieser Normalelektroden gewonnenen Versuchsergebnisse erläutern folgende Beispiele: Wird die Kalomelektrode mit ihrem Ansatzrohr in eine $\frac{1}{1}$ -normale Kupfersulfatlösung getaucht, in welcher sich eine Kupferelektrode befindet, so ergibt sich zwischen dieser und dem Quecksilber in der Normalelektrode eine EMK von 0,025 Volt; hierbei ist das Kupfer der $+$ Pol. Das Potential des Kupfers gegen seine $\frac{1}{1}$ -normale Sulfatlösung findet man nun nach dem Schema

$$\begin{array}{ccccc} Cu & | & \frac{1}{1}-n-CuSO_4 & | & HgCl\frac{1}{1}-n-KCl & | & Hg \\ \longrightarrow & & & & \longleftarrow & & \\ -0,585 & & -0,025 & & -0,56 & & \end{array}$$

zu $-0,585$ Volt. In ähnlicher Weise findet man aus

$$\begin{array}{ccccc} Zn & | & \frac{1}{1}-n-ZnSO_4 & | & HgCl\frac{1}{1}-n-KCl & | & Hg \\ \longleftarrow & & & & \longrightarrow & & \\ & & -1,072 \text{ Volt} & & & & \\ \longrightarrow & & & & \longleftarrow & & \\ +0,512 & & & & -0,56 \text{ Volt} & & \end{array}$$

das Potential des Zinks gegen seine $\frac{1}{1}$ -normale Sulfatlösung zu $+0,512$ Volt.

In neuester Zeit gewinnt die Vermutung, die Tropfelektrode könne vielleicht nicht das für sie angenommene Potential Null besitzen, an Wahrscheinlichkeit. Die Annahme, daß die Tropfelektrode beim Maximum ihres Potentialunterschiedes gegen ruhendes Quecksilber das Potential Null hat, beruht ja

¹⁾ Eine andere Form von Bezugselektroden s.: W. OSTWALD und R. LUTHER, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen; 2. Aufl. (Leipzig, bei W. ENGELMANN 1902), S. 377.

²⁾ TH. RICHARDS, Zeitschr. phys. Ch. 24, 39 (1897).

³⁾ L. SAUER, a. a. O.

darauf, daß jetzt das Maximum der Verarmung an Hg für jene eingetreten ist. Diese Annahme ist aber nur dann streng richtig, wenn gar keine Diffusion dieser Verarmung entgegenwirkt, eine sicherlich nicht ohne weiteres erfüllte Bedingung.

Es hat nun BILLITZER¹⁾ auf folgender Grundlage eine Elektrode vom Potential Null herzustellen gesucht: Erlangt ein Metallteilchen, welches in einer Lösung schwebt, eine positive Ladung, so wird es sich unter einem Potentialgefälle, ganz wie ein positives Kolloid, nach der Anode bewegen; ist es negativ, aber nach der Kathode. Durch Ladung von außen kann man es nun dahin bringen, daß es ruht, bzw. bei weiterer Ladung seine Bewegungsrichtung ändert. Im Fall, daß die Ruhe erreicht ist, hat das gedachte Metallteilchen das Potential Null gegen die Lösung. Es zeigt sich nun, daß Platin, welches in dieser Weise auf das Potential Null gebracht war, sich merkwürdigerweise gegen die $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalomelektrode um 0,125 Volt negativer erwies, während die Tropfelektrode gegen diese um 0,612 Volt positiver ist. Das so gefundene Nullpotential erscheint also um 0,74 Volt negativ gegenüber dem Potential der in $\frac{1}{1}$ - $N-KCl$ zum Maximum sich ladenden Tropfelektrode. Eine Entscheidung über die wirkliche Lage der Kalomelektrode zum Potential Null kann bisher nicht getroffen werden.

Um die hierdurch geschaffene Unsicherheit zu vermeiden, hat NERNST²⁾ den Ausweg vorgeschlagen, vorläufig überhaupt auf eine, von dem durch die Bedingung $P=p$ gekennzeichneten „absoluten“ Null-Potential ausgehende Zählung zu verzichten, und willkürlich irgend einer immer wieder sicher reproduzierbaren Elektrode das Potential Null zuzuschreiben. Hierbei ist es in mancher Hinsicht zweckmäßig, als Nullwert das Potential anzunehmen, welches Wasserstoff von Atmosphärendruck einer platinieren Platin-Elektrode erteilt, wenn diese in eine in bezug auf H normale Lösung taucht. So ist man zur „Normalwasserstoffelektrode“ gelangt, deren Potential als das „relative“ Null-Potential bezeichnet werden kann.

Eine Form, in welcher man eine Wasserstoffelektrode für genaue Messungen zu benutzen pflegt, wird durch die nebenstehende Figur 46 erläutert³⁾: Der aus

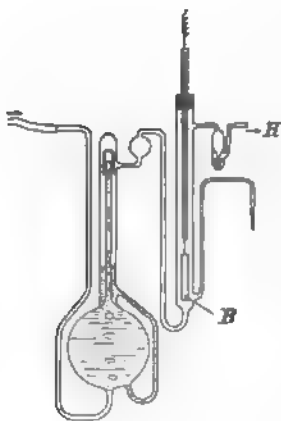


Fig. 46.

einem Kippischen Apparat mittels Zink und Schwefelsäure entwickelte und durch Wasser und Kaliumpermanganatlösung gewaschene Wasserstoff tritt zunächst durch eine Waschflasche, in welcher er durch 2-n-Schwefelsäure streicht, um deren Dampfspannung anzunehmen. 2-n-Schwefelsäure wird benutzt, weil in ihr die Konzentration des H als sehr nahe ≈ 1 angenommen werden darf. Aus der Waschflasche gelangt der Wasserstoff an die etwa zur Hälfte in 2-n-Schwefelsäure tauchende platinierete Platin-Elektrode B, um durch den Luftabschluß H in die Atmosphäre zu entweichen. Ist die Elektrode einmal mit Wasserstoff gefüllt, so genügt es, der in einem Thermostaten auf konstanter Temperatur gehaltenen Vorkehrung einen ganz langsamen, dauernden Wasserstoffstrom zuzuführen, um auf eine auf $\pm 0,0001$ Volt sichere Konstanz ihres Potentials rechnen zu können. Die Ableitung zur Verbindung

mit der gegen diese Normalelektrode zu messenden Elektrode kann ähnlich wie bei der Kalomelektrode geschehen. Durch Änderung der Beschickung kann man beliebig viele verschiedene Wasserstoffelektroden herstellen. Deren Potential aber liegt von dem der Normalwasserstoffelektrode um Beträge entfernt, welche man genau voraussagen kann, wenn die H -Konzentration der

¹⁾ Zeitschr. Elektroch. 8, 638 (1902).

²⁾ Zeitschr. Elektroch. 7, 253 (1900); vgl. auch ebenda 8, 642 (1902). Vgl. hierzu auch W. OSTWALD, Zeitschr. phys. Ch. 35, 333 (1900).

³⁾ N. T. M. WILSMORE, Zeitschr. phys. Ch. 35, 296 (1900); 36, 91 (1901).

Hg/Hg_2SO_4 in $\frac{2}{1}-n-H_2SO_4 = -0,676$ Volt¹⁾ bei 18°.

Hg/Hg_2SO_4 in $\frac{1}{1}-n-H_2SO_4 = -0,692$ Volt^{1) 2)} bei 18°.

Hg/Hg_2O in $\frac{1}{1}-n-KOH = -0,136 \pm 0,003$ Volt³⁾ bei 18°.

Die Werte der Metallpotentiale werden stets gegen die Kalomelelektrode gemessen, und sind, zumal durch die eingehenden Untersuchungen von B. NEUMANN besonders für die Sulfatlösungen festgestellt worden. Im folgenden sind die Werte nach WILSMOREs Untersuchungen als die sichersten geltenden Werte zusammengestellt, und zwar sowohl als ϵ_k , auf die Wasserstoffelektrode = 0 bezogen, auch als ϵ_c , auf die Kalomelektrode = -0,560 Volt bezogen, wie es allgemein geschah. Da nun die in den einzelnen Fällen benutzten Elektroden auch bei gleicher Normalität doch nicht gleiche Ionenkonzentrationen gehabt hat WILSMORE, wo es möglich war, die Potentiale auf die Ionenkonzentration umgerechnet und die so erhaltenen Werte als „elektrolytische Potentiale“ bezeichnet. In der folgenden Übersicht sind auch einige dieser Werte sowie ihre Berechnung aus Leitfähigkeitsmessungen in den bei den Messungen benutzten Lösungen angenommenen Ionenkonzentrationen angegeben. Gegen eine Elektrode, welche in bezug auf ein n -wertiges Metallion c -fach normal ist, zeigt das dann bei 18° das Potential

$$\epsilon_k = EP - \frac{0,058}{n} \log c.$$

Gemessene Elektrode	Ionenkonz.	ϵ_k	ϵ_c	EP ϵ_k
$Mg/1,0-n-MgSO_4$	0,13	+ 1,508	+ 1,231	+ 1,491
$Mn/1,0-n-MnCl_2$		+ 1,097	+ 0,82	
$Zn/1,0-n-ZnSO_4$	0,114	+ 0,801	+ 0,518	+ 0,770 \pm 0,003
$Fe/1,0-n-FeSO_4$ ⁵⁾	0,12	+ 0,66	+ 0,38	
$Co/1,0-n-CoSO_4$ ⁵⁾	0,11	+ 0,45	+ 0,17	
$Ni/1,0-n-NiSO_4$ ⁵⁾	0,11	+ 0,60	+ 0,32	
$Cd/1,0-n-CdSO_4$	0,108	+ 0,439	+ 0,162	+ 0,421 \pm 0,005
$Tl/0,1-n-Tl_2SO_4$	0,065	+ 0,392	+ 0,115	+ 0,322 \pm 0,002
$Pb/1,0-n-PbNO_3$	0,15	+ 0,162	- 0,115	+ 0,148
$H_2/2,0-n-H_2SO_4$	1,0	+ 0,0	- 0,277	+ 0,0
$As/AsCl_3$ ⁶⁾	?	- 0,29	- 0,57	
$Bi/Bi_2(SO_4)_3$ ⁶⁾	?	- 0,35	- 0,63	
$Sb/SbCl_3$ ⁶⁾	?	- 0,47	- 0,75	
$Cu/1,0-n-CuSO_4$	0,11	- 0,308	- 0,585	- 0,329
$Ag/1,0-n-AgNO_3$	0,58	- 0,771	- 1,048	- 0,771

¹⁾ WILSMORE a. a. O.

²⁾ Nach SAUER a. a. O. = [- 0,685 - 0,0011 ($t^\circ - 18^\circ$)] Volt.

³⁾ Eigene Messungen des Verf.

⁴⁾ Zeitschr. phys. Ch. 14, 229 (1894).

⁵⁾ Die früher nach den Untersuchungen von NEUMANN für die Potentiale von Eisen und Kobalt angenommenen Werte:

$$Fe/n-FeSO_4 / \epsilon_k + 0,370 \quad \epsilon_c + 0,093 \text{ Volt}$$

$$Co/n-CoSO_4 / \quad + 0,258 \quad - 0,019 \text{ Volt}$$

$$Ni/n-NiSO_4 / \quad + 0,255 \quad - 0,022 \text{ Volt}$$

sind nach neuesten Untersuchungen von W. MUTHMANN und F. FRAUNBERGER [Sitzber. Kgl. Bayr. Akad. d. Wiss. 34, 201 (1904)] jedenfalls erheblich zu negativ; noch mehr von dem kürzlich von H. EULER [Zeitschr. anorg. Ch. 40, 93 (1904)] für Ni bestimmt. Die nach MUTHMANN und FRAUNBERGER ermittelten den Gleichgewichtspotentialen von Kobalt und Nickel wahrscheinlich sehr viel näher liegenden Werte sind in obige Tabelle genommen.

⁶⁾ Die Potentiale dieser Metalle sind gemessen gegen Lösungen, welche aus einem äquivalent der angegebenen Salze durch Übergießen mit 1 Liter Wasser erhalten wurden; diese Salze hierbei durch Hydrolyse in schwer lösliche basische Salze bzw. in Oxyd übergegangen, so ist die Metallionenkonzentration in der Lösung nur klein und außerdem unbestimmt.

Die in dieser Übersicht nach der Lage ihrer gegen ihre einfachen Salze ergebenden Potentiale zusammengestellte Aufeinanderfolge der Metalle stellt die Spannungsreihe dar. Ohne weiteres zeigt diese, daß, wenn man ein in dieser Reihe stehendes Metall mit einem ihm folgenden zu einem die beiden Lösungen enthaltenden galvanischen Element kombiniert, in diesem Element ein positiver Strom von dem in der Spannungsreihe oben zu dem darin unten stehenden fließt, bei letzterem also als positivem Pole der Kette aus dieser in den Schließungskreis hinein austritt, und daß die EMK dieses Elementes gleich der Differenz der in der Übersicht verzeichneten Potentiale ist.

Die hier angegebene relative Stellung der Metalle ist dieselbe, ob die Lösungen, in welche sie eintauchen, etwa Sulfate, Nitrate, Chloride, Acetate oder andere einfache Salze in äquivalenter Konzentration enthalten, da in ihnen der Dissoziationsgrad, also der osmotische Druck der Metallionen, sich für die Metalle des gleichen Metalles meist verhältnismäßig wenig, und dann im gleichen Maße, verändert. Die Anwendung dieser verschiedenen Salze ändert also die Potentialwerte für dasselbe Metall nur wenig¹⁾.

Ganz anders wird aber die Sachlage, wenn man zu den Lösungen von Komplexen der Metalle übergeht. In diesen ist ja, wie wir schon mehrfach erörterten, ein sehr kleiner Bruchteil der gelösten Metallmenge als in Gestalt freier Ionen vorhanden anzunehmen, und die Metalle zeigen gegen Lösungen ihrer Komplexsalze im allgemeinen erheblich positivere Potentiale als gegen ihre einfachen Salze.

In den Komplexsalzen aber rührt die Konzentration der Metallionen nur daher, daß die komplexen Ionen in gewissem Grade in ihre Bestandteile dissoziieren sind. Der Grad dieses Zerfalls ist aber je nach der Natur des komplexen Ions ein sehr wechselnder. Sind komplexe Ionen positiver Metalle reichlicher in ihre Bestandteile zerfallen, als die analogen Ionen negativer Metalle, so daß in den Formeln

$$\varepsilon_1 = \frac{0,0002 T}{n_1} \log \frac{P_1}{p_1} \quad \text{und} \quad \varepsilon_2 = \frac{0,0002 T}{n_2} \log \frac{P_2}{p_2}$$

P_2 , aber auch $p_1 > p_2$ ist, so kann ε_2 näher an ε_1 zu liegen kommen als im ersten Fall $p_1 = p_2$, ja es kann sogar positiver werden als jenes. Die folgende Übersicht²⁾ von Werten von ε_k kann dies erläutern für die Lösungen einiger komplexen Alkalimetallcyanidsalze.

Elektrolyt $\frac{1}{10} - n - M SO_4$	Elektrolyt enthält $\frac{1}{10}$ Mol $M Cy_x$ + $\frac{2}{10}$ " $K Cy$ in 1 ltr	Elektrolyt enthält $\frac{1}{10}$ Mol $M Cy_x$ + $\frac{4}{10}$ " $K Cy$ in 1 ltr	Elektrolyt enthält $\frac{1}{10}$ Mol $M Cy_x$ + $\frac{10}{10}$ " $K Cy$ in 1 ltr
+ 0,801 Volt	+ 1,033 Volt	+ 1,182 Volt	+ 1,231 Volt
+ 0,439 "	+ 0,705 "	+ 0,871 "	+ 0,904 "
+ 0,308 "	+ 0,610 "	+ 0,964 "	+ 1,169 "

Man sieht, daß in Sulfatlösungen gegen Zink um 1,1 Volt negativere Kupferpotentiale in der Lösung des Kaliumdoppelcyanidsalzes dem Zink immer näher, nämlich bis auf etwa 0,06 Volt und vertauscht dabei seine Stellung gegenüber dem Kadmium. Es bedeutet dies, daß in Kaliumcuprocyanidlösungen das Kupferion $Cu Cy_2'$ nur sehr wenig nach $Cu Cy_2' \rightleftharpoons Cu' + 2 Cy'$, in den Zink- oder Kadmiumlösungen die Anionen $Zn Cy_4''$ bzw. $Cd Cy_4''$ aber erheblich reichlicher in $K Cy_4'' \rightleftharpoons K' + 4 Cy'$ zerfallen sind³⁾. In Parallele zu dem erörterten elektro-

¹⁾ Vgl. B. NEUMANN a. a. O.

²⁾ Nach Bestimmungen von F. SPITZER und B. DIETHELM.

³⁾ Vgl. hierzu die Fußnote auf S. 107.

motorischen Verhalten der drei Metalle steht die Tatsache, daß bei Gegenwart von überschüssigem Cyankalium aus Kaliumcuprocyanid Schwefelwasserstoff kein Kupfersulfür fällt, während er aus den Lösungen der Doppelcyanide von Zink und Kadmium deren Sulfide quantitativ abscheidet. Hier also sind scheinbar die Metallionen in solcher Konzentration vorhanden, daß sie durch Schwefelwasserstoff nachweisbar sind, in der Kupferkaliumcyanidlösung aber sind sie durch diese Reagenz nicht mehr nachweisbar. Dabei ist Schwefelkupfer viel schwerer löslich als Schwefelzink oder Schwefelkadmiun, da es von diesen sofort aus neutraler Kupfersulfatlösung abgeschieden wird; es ist daher Schwefelwasserstoff bekanntlich auf Kupfer ein viel empfindlicheres Reagenz als auf Zink oder Kadmiun. Dies alles zeigt, wie viel kleiner in Cyanidkomplexlösung die Konzentration der Cu^{+} ist als die der Zn^{++} oder Cd^{++} in den oben besprochenen Lösungen. Bei Cyankaliumüberschuß steigt das Kupferpotential schneller an als das Zink- oder Kadmiunpotential, vermutlich weil dann das Kupfercyanid an Cyan und Kalium immer reichere Komplexsalze bildet, deren Anionen immer weniger Cu^{+} geben.

Aus obiger Übersicht folgt weiter die interessante Tatsache, daß man durch Kombination von $Zn/ZnSO_4$ mit $Cu/konz. KCN$ zu einem Daniellschen Element gelangt, in welchem Kupfer die Lösungselektrode, also der negative Pol ist, während im äußeren Schließungsdraht der positive Strom vom Zink zum Kupfer geht.

6. Die Spannungsreihe und die chemischen Vorgänge zwischen den Metallen.

Die Spannungsreihe der Metalle kann auch so aufgefaßt werden, daß gegenüber ihren Lösungen von äquivalenter Ionenkonzentration jedes in ihr voraufgehende Metall eine größere Neigung als jedes folgende Metall besitzt, Ionen in seine Lösung zu entsenden. Infolgedessen kann jedes voraufgehende Metall jedes folgende zwingen, seinen Ionenzustand aufzugeben, kann es also aus seiner Lösung fällen, indem es selbst in Lösung geht. So überzieht sich Eisen, welches in eine Kupfersulfatlösung taucht, mit rotem Kupfer, oder bedeckt sich Zink in einer Bleilösung mit Bleikriställchen; aus Quecksilber, welches sich unter verdünnter Silberlösung befindet, wachsen schöne Nadeln einer festen Lösung von Quecksilber und Silber hervor¹⁾.

Eine besondere Rolle in der Spannungsreihe spielt der Wasserstoff; aus Lösungen starker Säuren muß er von den in der Spannungsreihe über ihm stehenden Metallen abgeschieden werden. Das nötigt aber nicht dazu, daß er auch in regelmäßigem Strome entwickelt werden muß. Vielmehr kann es vorkommen, wie z. B. an ganz glattem, reinstem Zink, daß das Metall ohne Einwirkung auf verdünnte Säuren zu sein scheint. Es darf dann angenommen werden, daß das Zink von einer gleichmäßigen, dünnen Hülle ausgeschiedenen Wasserstoffes umkleidet sei. Diesem fehlt der Anstoß, einzelne Blasen zu bilden, und so, gegen den Atmosphärendruck arbeitend, zu entweichen. Die Anwendung rauhen Zinks genügt schon, den Wasserstoff zum Entweichen zu bringen, da sie eine gleichmäßige Gashülle ausschließt. Enthält aber z. B. das Zink irgend eine negativere Verunreinigung, etwa Blei, so bildet diese, wenn das Zink in eine Säure taucht, mit den benachbarten Zinkteilchen kleine, in sich kurz geschlossene, galvanische Elemente, in denen das Zink die Lösungselektrode bildet, während der elektro-negativere Bestandteil des Elektrolyten, hier also der Wasserstoff, am positiven Pol dieses kleinen Elements, also im gedachten Falle am Blei entladen wird. Hier kann er keine das Metallstück umhüllende Schicht bilden, sondern muß, von dem dauernd vorhandenen elektrischen Gegensatz zwischen Zink und Blei getrieben, auch dauernd entweichen. In dieser Weise befördern ganz allgemein

¹⁾ Über besondere Erscheinungen bei sehr verdünnten Metallösungen vgl. F. MYLIUS und O. FROMM, Ber. d. D. chem. Ges. 27, 630 (1894).

strenge negativere Verunreinigungen die Wasserstoffentwicklung an positiven Metallen, und oft nimmt man die Hilfe jener absichtlich in Anspruch, wenn man durch Zusatz von Platinchlorid zur Schwefelsäure die so träge Wasserstoffentwicklung an reinem Zink durch das auf ihm sich niederschlagende Platin einer lebhaften macht.

Da reine Säuren keine wahrnehmbaren Mengen von Metallionen enthalten, scheiden eigentlich alle Metalle, auch die edlen, Wasserstoffionen ab. Der Vorgang der Wasserstoffentwicklung durch Metalle wird nach der Theorie dann sein Ende finden, wenn die dabei in der Lösung entstandene Metallionenkonzentration das Potential des Metalles auf einen Wert gebracht hat, welcher nicht mehr über dem des Wasserstoffes gegen die vorliegende Lösung sich befindet. Um dies gegenüber normaler H^+ -Konzentration zu erreichen, müßten die Konzentrationen der positiveren Metalle meist in ungeheurer Größe, nicht zu verwirklichender Konzentration vorliegen, das Zink, wie die Rechnung lehrt, z. B. zu 10^{20} Grammomen in 1 Liter.

Positive Metalle entwickeln also unter allen Umständen Wasserstoff. Die negativere Metalle werden aber im allgemeinen schon durch Spuren ihrer einfachen Salze an der Wasserstoffentwicklung gehindert, vollziehen sie also nicht in wahrnehmbarer Menge. Eine Ausnahme machen nur solche Fälle, in denen durch Komplexbildung die Metallionenkonzentration in der Lösung sehr darnieder gehalten wird. So entwickelt Kupfer aus starker Salzsäure, in der die Cupronen zum Teil zur Bildung relativ leicht spaltbarer Komplexe verbraucht werden, nicht unerheblich Wasserstoff, doch so, daß der Vorgang bald zum Stillstand kommt, während ein mit Platindraht umwickeltes Stück Kupferdraht aus Cyankaliumlösung lange Zeit in regelmäßigem Strome Wasserstoff zu entwickeln vermag.

Da reines Wasser auch Wasserstoffionen enthält, wird es, zumal von positiveren Metallen, zersetzt. Deren Ionen treten hier aber gegenüber den von ihnen abgeschiedenen H^+ zurückgelassenen OH^- , und es entstehen Metallhydroxyde, welche um so eher und um so dichter auf dem sich lösenden Metall zur Abscheidung gelangen, je schwerer löslich sie sind. Diese können unter Umständen, wenn sie das Metall gleichmäßig überziehen, dieses vor weiterer Wirkung von Wasser oder Wasserdampf schützen, wie es z. B. Aluminiumoxyd auf Aluminium tut. Negative Verunreinigungen befördern auch diese Oxydation der Metalle; so beschleunigen schadhaft gewordene Überzüge von Zinn oder von Nickel das Rosten des Eisens, während eine Berührung desselben mit Zink ein wirksames Schutzmittel gegen Rost ist.

Nach seiner Stellung in der Spannungsreihe sollte Wasserstoff die edleren Metalle aus ihren Lösungen abscheiden. Es gilt dies aber nicht für den gasförmigen Wasserstoff, sondern nur für den Wasserstoff in derjenigen Form, in welcher er auch elektromotorisch wirksam ist, d. h. in der, in welcher er z. B. in Platinschwamm oder im Palladiumblech vorhanden ist¹⁾. In der Tat fällt ein mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech Kupfer aus Kupfersulfatlösung, während gewöhnliches Wasserstoffgas dies nicht vermag. Erst das Platin und seine Verwandten werden langsam vom gasförmigen Wasserstoff aus ihren Lösungen abgeschieden.

Oben erkannten wir, daß die chemischen Vorgänge, welche bei der Abscheidung eines Metalles durch ein anderes sich abspielen, wenn man sie in galvanischen Elementen verlaufen läßt, die Quelle der elektromotorischen Kraft der Zellen vom Typus der Daniellschen sind. Bringt man aber die hier aufeinander wirkenden Stoffe in ein einziges Gefäß zusammen, so bemerkt man das Auftreten von Wärme; stellt man das Reaktionsgefäß in ein Kalorimeter, so kann man die Wärmetönung des Vorganges bestimmen. Lange hat man ge-

¹⁾ Vgl. auch Abschnitt 9 dieses Kapitels.

glaubt, daß einerseits die von einem Vorgange ohne Stromlieferung entwickelte Wärmemenge und andererseits die elektrische Energie, welche er zu liefern vermag, einander äquivalent seien, entsprechend der oben (S. 11) entwickelten Beziehung $1 \text{ Volt} \times 1 \text{ Coulomb} = 0,239 \text{ cal}$.

Würde diese Äquivalenz wirklich bestehen, so wäre zwischen der auf 1 Gramm-atom bezogenen Wärmetönung Q des Vorganges:

$$M_1 + M_2 X = M_2 + M_1 X + Q \text{ cal} ,$$

wo M_1 und M_2 zwei n -wertige Metalle, X ein n -wertiger negativer Rest ist, und der von ihm gelieferten elektrischen Energie εnF die Beziehung: $0,239 \cdot \varepsilon nF = Q$ vorhanden. Setzt man für F seinen Wert 96540 Coulomb ein, so wird

$$\varepsilon = \frac{Q}{n \cdot 23073} \text{ Volt.}$$

Man würde nach dieser, von THOMSON herrührenden und nach ihm benannten Formel aus der Wärmetönung eines Vorganges die elektromotorische Kraft einer Kette vorausberechnen können, in welcher dieser Vorgang sich abspielt.

Die sehr häufig gefundene Abweichung zwischen den Ergebnissen dieser Rechnung und dem Versuch führte W. GIBBS und unabhängig von ihm auch H. v. HELMHOLTZ zu einer näheren Untersuchung dieser Beziehungen. Die Grundzüge dieser Überlegungen können vielleicht folgendermaßen dargestellt werden:

Wenn ein System Arbeit leistet, indem seine Energie in andersartige Energieformen quantitativ übergeht, können bezüglich der gelieferten Energieart zwei Fälle eintreten: entweder kann die Wiederaufuhr der erzeugten Energie zu dem verwandelten System das ursprüngliche System zurückbilden, die Energiewandlung ist also eine umkehrbare, oder eine solche Rückverwandlung ist unmöglich, die Energieverwandlung also nicht umkehrbar. Die in umkehrbarer Weise Arbeit leistende Energie ist allein die von uns frei verwandelbare und zu nützlicher Arbeit verfügbare; sie ist von v. HELMHOLTZ als freie Energie bezeichnet worden. Solche Energieformen sind z. B. mechanische und elektrische Energie, deren gegenseitige Umwandelbarkeit in der Beziehung der Dynamomaschine zum Elektromotor zum Ausdruck kommt, oder chemische und elektrische Energie, deren Beziehung durch die Umkehrbarkeit der gewöhnlichen galvanischen Elemente erläutert wird; der in diesen die Spannung erzeugende Lösungsdruck der Metalle kann als Maß von deren freier (chemischer) Energie angesehen werden. Eine nicht umkehrbar verlaufende Energieänderung ist dagegen die Wärmeerzeugung durch ein arbeitendes System: die durch Reibung entstehende Wärme kann nicht ohne sonstige Veränderungen der Maschine oder der Außenwelt zur quantitativen Rückgewinnung der dabei verbrauchten mechanischen Energie benutzt werden.

Wenn nun ein System freie Energie zu liefern vermag, so braucht es darum aber nicht ausschließlich freie Energie zu liefern; es kann zugleich auch Wärme erzeugen, und deren Entstehung ist dann mit der Lieferung der freien Energie je nach der Art des arbeitenden Systems in bestimmter Weise verknüpft. Es wird sich in diesem Falle die Gesamtenergie des Systems um einen soviel größeren Betrag ändern, als an frei verwandelbarer, „freier“ Energie von ihm geliefert wird. Andererseits aber kann ein System bei seiner unter Lieferung frei verwandelbarer Energieformen erfolgenden Betätigung auch Wärme der Umgebung zwingen, in verwandelbare Energieformen übergehen, dann wird die von dem System selbst abgegebene gesamte Energie kleiner sein als die mit seiner Hilfe erzeugte freie Energie.

Wenn nun ein System bald ausschließlich unter Wärmeentwicklung eine Veränderung erfährt, bald die gleiche Änderung aber unter Erzeugung einer frei verwandelbaren Energieform erleidet, so kann letztere nur dann der im ersten Fall entwickelten Wärme genau äquivalent sein, wenn mit der Erzeugung der frei

andelbaren Energieform durch das gedachte System keine Wärmeentwicklung und keine Wärmeaufnahme aus der Umgebung naturnotwendig verbunden ist. Im umgekehrten Falle wird die bei ausschließlicher Wärmelieferung eintretende Entenergieänderung Q , welche man als die Wärmetönung des Vorganges bezeichnet, verschieden sein von der Änderung A der freien Energie; für die Differenz dieser Größen gilt das v. Helmholtzsche Gesetz:

$$Q - A = - T \frac{dA}{dT} .$$

T die absolute Temperatur bedeutet.

Dieses Gesetz besagt, daß nur, wenn die Änderung der freien Energie eines Systems mit der Temperatur $\frac{dA}{dT} = 0$ wird, völlige Äquivalenz zwischen der von dem System zu erzeugenden Wärme Q und der von ihm zu liefernden freien Energie A bestehen kann.

Sei dieses System ein zu chemischer Umwandlung veranlagtes, so kann es entweder nur Wärme liefern oder aber im galvanischen Element elektrische Energie und dann zugleich irgendwelche Wärmeänderungen in der Umgebung hervorrufen. Dann besagt das oben angeführte Gesetz, wenn Q und A in Kalorien ausgedrückt werden, für diesen Fall

$$Q - 0,239 \cdot \epsilon \cdot nF = - T \cdot \frac{0,239 n \cdot F \cdot d\epsilon}{dT}$$

$$\epsilon = \frac{Q}{n \cdot 23073} + T \frac{d\epsilon}{dT} .$$

Die Formel lehrt, daß, wenn $\frac{d\epsilon}{dT}$ positiv ist, ϵ größer ist, als der Wärmetönung des chemischen Prozesses entspricht, in diesem Falle also der letztere seinem isothermen Verlauf im galvanischen Element Wärme aus der Umgebung zu zwingen vermag, sich in elektrische Energie zu verwandeln, oder daß das Element unter Abkühlung arbeitet. Ist dagegen, was tatsächlich der häufigere Fall ist, $\frac{d\epsilon}{dT}$ negativ, dann ist ϵ kleiner als der Wärmetönung entspricht, und das Element gibt, während es Strom isotherm liefert, zugleich Wärme an die Umgebung ab, oder es arbeitet anderenfalls unter Erwärmung.

Wenn $\frac{d\epsilon}{dT} = 0$ ist, kann die Thomsonsche Regel gültig sein; beim Daniell-Element ist dies annähernd der Fall. In welchem Grade in diesem und anderen Fällen diese Betrachtungen durch die Tatsachen bestätigt werden, zeigt die Übersicht auf folgender Seite, in welcher die durch Versuche bestimmten Werte der EMK, und außerdem deren Änderung für 1° C sowie die Wärmetönung der im Element sich abspielenden Vorgänge, nach den genauen Messungen von JAHN¹⁾ und von ST. BUGARSKY²⁾ zusammengestellt sind.

Es bleibt nun die Frage, in welcher Weise ein chemischer Vorgang anzunehmen und wodurch er allgemein gekennzeichnet ist, wenn er in einem galvanischen Elemente Strom liefern soll. Offenbar besteht der Unterschied zwischen der Art, wie die Ausfällung des Kupfers durch Zink im Daniellschen Elemente und andererseits beim Eintauchen eines Zinkstabes in eine Kupferlösung erfolgt, darin, daß im galvanischen Element die beiden chemisch aufeinander wirkenden

¹⁾ Wiedem. Ann. 28, 21 (1886); 50, 189 (1893).

²⁾ Zeitschr. anorg. Ch. 14, 145 (1897).

	ε bei 0° in Volt	Q beob- achtet in cal	$0,236 \cdot \varepsilon \cdot n F$ in cal	$\frac{d\varepsilon}{dT}$ in $\frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$	Wärmetönung im Element berechnet aus	
					$\frac{d\varepsilon}{dT}$	Q $- 0,236 \cdot \varepsilon \cdot n F$
$Cu/CuSO_4 + 100 H_2 O,$ $ZnSO_4 + 100 H_2 O/Zn$	1,0962	50110	50526	$+ 0,34 \cdot 10^{-4}$	- 428	- 416
$Ag, AgCl/$ $ZnCl_2 + 100 H_2 O/Zn$	1,015	52046	46907	$- 4,02 \cdot 10^{-4}$	+ 5028	+ 5139
$Ag, AgBr/$ $ZnBr_2 + 25 H_2 O/Zn$	0,828	39764	38276	$- 1,05 \cdot 10^{-4}$	+ 1326	+ 1488
$Hg, HgCl/0,1-n \cdot KCl/$ $1,0-n \cdot KNO_3/0,01-n \cdot$ $KOH/Hg_2O, Hg$	0,1483	- 3280	7566	$+ 8,37 \cdot 10^{-4}$	- 11276	- 10846
$Hg/HgC_2H_3O_2/1,0-n \cdot$ $KC_2H_3O_2/0,01-n \cdot KOH/$ Hg_2O/Hg	0,2641	13270	12138	$- 0,81 \cdot 10^{-4}$	+ 1092	+ 1032

Stoffe sich nicht an derselben Stelle, sondern an zwei räumlich voneinander getrennten, aber in elektrisch leitender Verbindung miteinander stehenden Orten befinden. Dies ist Bedingung dafür, daß ein chemischer Vorgang elektromotorisch wirksam ist. Baut man z. B. ein Element $Zn/ZnSO_4/K_2SO_4/Pt$, so kann hierin Strom nur fließen dadurch, daß Zink in Lösung geht, und am Platin aus der wässrigen Lösung H^+ entladen wird. Da aber hier sehr wenig H^+ überhaupt vorhanden ist, und nach Abscheidung einer ganz kleinen Menge durch die am Platin verbliebenen OH^- die H^+ -Konzentration noch wesentlich vermindert wird, so kann erheblicher Stromdurchgang nur stattfinden, wenn man die Kaliumsulfatlösung ansäuert und damit ihre H^+ -Konzentration vermehrt. Es wäre aber, wie man sieht, ganz falsch, wollte man zum Zweck der Stromerzeugung die Schwefelsäure, aus der im Element das Zink Wasserstoff unter gleichzeitiger Stromlieferung entwickeln soll, in die Zinksulfatlösung gießen; dann würde zwar auf dieser Seite des Elementes Wasserstoff entwickelt, aber es würde sich hier nur Wärme auftreten, und Stromlieferung fände nicht statt¹⁾.

Die beiden chemischen Vorgänge im Daniellschen Elemente, welche die Quelle von dessen elektromotorischer Kraft sind, die Entstehung von Zinkionen aus Zink und die Abscheidung des Kupfers aus Kupferionen können vom Standpunkte der Chemie aus auch als ein Oxydations- und ein Reduktionsvorgang aufgefaßt werden. Denn will man den Vorgang der Auflösung des Zinks für sich, ohne daß eine Abscheidung anderer Ionen nötig ist, durchführen, so muß man es vorher oxydieren, und daß man reduzieren muß, wenn ein Metall aus seiner Lösung abgeschieden werden soll, ist bekannt.

Der Grund, daß hier ein Oxydations- und ein Reduktionsvorgang Strom liefern, ist darin begründet, daß beide unter Änderungen von Ionenladungen verlaufen, und zwar der erstere unter Erzeugung negativer, der letztere unter Abgabe positiver Ladungen an die Elektroden. Man kommt so zu dem wichtigen Schluß, daß irgend ein chemischer Vorgang, durch welchen eine Oxydation bzw. Reduktion bewirkt wird, dann elektromotorisch wirksam gemacht werden kann, wenn bei ihm Änderungen von Ionenladungen eintreten; man wird dann nur die hierbei aufeinander wirkenden Stoffe, das Oxydations- und das Reduktionsmittel, an

¹⁾ W. OSTWALD, Zeitschr. Elektroch. 1, 123 (1894).

i voneinander räumlich getrennte, aber leitend miteinander verbundene Stellen zu bringen haben, damit sie ihre Fähigkeit zu elektromotorischer Wirksamkeit auch betätigen.

7. Potentiale der Halogene und des Sauerstoffs; Gasketten.

Als elektromotorisch wirksame chemische Elemente lernten wir bisher nur die Metalle und den Wasserstoff kennen; diese Fähigkeit ist aber nicht auf sie beschränkt, die Halogene und der Sauerstoff vermögen sie auch zu betätigen.

Betrachten wir zunächst das elektromotorische Verhalten der Halogene. Stellt man z. B. ein galvanisches Element her, indem man einen in Zinkchloridlösung tauchenden Zinkstab einem in Chlorkaliumlösung stehenden Platinblech gegenüberstellt, während ein Chlorstrom durch die Chlorkaliumlösung geleitet wird, so liefert dieses Element mit beträchtlicher EMK so lange Strom, als noch freies Chlor in ihm vorhanden ist. Dieses verschwindet dabei, während an der anderen Elektrode Zink sich löst; es ist also der Vorgang der Bildung von Zinkchlorid hier elektromotorisch wirksam. Das Platin, an welchem das freie Chlor verschwindet, bleibt unverändert; diese „unangreifbare“ Elektrode ist erforderlich, um die beim Verschwinden des freien Chlors, bei seinem Übergange in Chlorionen, freiwerdenden Ladungen aufzunehmen und in die äußere Strombahn abzuleiten. Wenn Chlor bei chemischen Vorgängen sich so betätigt, daß Chloride entstehen, so bewirkt es eine Oxydation, indem es selbst reduziert wird. Dieser Vorgang entspricht also dem Übergang von Cl_2 in Cl^- ; es muß also der positive Pol eines Elements derjenige sein, an welchem das Chlor verschwindet. Dies ist auch tatsächlich der Fall und folgt auch ohne weiteres aus folgendem: Denken wir uns eine Platinelektrode mit freiem Chlor und irgend einem Elektrolyten in Berührung, und schreiben wir dem Platin ein gewisses Lösungsvermögen für Chlor zu, so wird das in ihm gelöste Chlor sein Bestreben, negativ geladene Cl^- -Ionen zu liefern, betätigen und dabei die Lösung negativ laden, während auf dem Platin positive Ladungen entstehen. Es bildet sich an diesem eine elektrische Doppelschicht aus; zwischen solcher „Chlorelektrode“ und der umgebenden Lösung entsteht ein Spannungsunterschied, dessen Betrag wiederum von dem elektrolytischen Lösungsdruck des Chlors und dem osmotischen Druck der Chlorionen in der Lösung abhängt. Dieser Spannungsunterschied kommt also ganz analog wie das Potential z. B. von Zink zustande:



Während nun bei den Metallen die elektrische Arbeit, welche beim Übergange eines Metallatoms in ein positives Ion gewonnen wurde, zu $+\varepsilon \cdot n \cdot F$ gesetzt wurde, ist die beim Übergang eines Halogenmoleküls in negative Ionen zu gewinnende Arbeit als $-\varepsilon \cdot n' F$ zu bezeichnen, wenn n' die bei der elektromotorischen Betätigung einer Halogenmolekel entstehende Anzahl von Ladungen bezeichnet. Dort änderte der Wert des Metallpotentials sein Vorzeichen, wenn $P < p$ wurde, hier müßte in diesem Fall das gleiche statthaben, der Wert des Potentials also ein positives Vorzeichen annehmen. Daraus sieht man, daß, während ein Metallpotential mit abnehmendem P bzw. zunehmendem p weniger positiv und höher negativ wird, ein Halogenpotential bei abnehmendem P bzw. zunehmendem p sich nach der positiven Seite verschieben, seinen negativen Betrag vermindern muß.

Ein weiterer wichtiger Unterschied herrscht in folgender Hinsicht. Der elektrolytische Lösungsdruck eines chemischen Elementes ist nicht nur von seiner chemischen Eigenart, sondern auch von seiner Konzentration bestimmt. Metalle sind feste Stoffe, welche gegenüber wässrigen Lösungen keine veränderliche Konzentration aufweisen, bei ihnen kommt also der letztere Einfluß nicht in

Betracht; die freien Halogene dagegen sind in Wasser mehr oder weniger löslich, und ihrer im Wasser herrschenden Konzentration muß auch diejenige in einer in die Lösung tauchenden unangreifbaren Metallelektrode proportional sein. Je konzentrierter die Halogene aber in der Elektrode sind, umso intensiver werden sie Ionen zu entsenden streben. Für den elektrolytischen Lösungsdruck werden wir also bei den Halogenen das Produkt $k'c'$ setzen, k' eine nur von der Natur des Halogens abhängige Konstante, c' seine Konzentration in der Elektrodenoberfläche ist. Da diese aber wiederum der Konzentration des freien Halogens in der an die Elektrode grenzenden Lösung proportional ist, welche $= c$ sei, so wird $k'c' = k''c$. Das Potential einer Halogenelektrode, an welcher die Halogenmolekel X_2 sich im Sinne der Gleichung



elektromotorisch betätigt, ist demnach;

$$-\varepsilon = \frac{RT}{2F} \ln \frac{k''c}{(p)^2} = \frac{0,0002 T}{2} \log \frac{k''c}{(p)^2} .$$

Der osmotische Druck p des Halogenions muß in der zweiten Potenz stehen, nach dem Massenwirkungsgesetz die Wirkung eines Stoffes bei einem chemischen Vorgange der ν -ten Potenz seiner Konzentration proportional ist, wenn ν Molekeln von ihm in der den Vorgang wiedergebenden chemischen Gleichung ν kommen. Setzt man statt des osmotischen Druckes p die diesem proportionale Konzentration des Halogenions und bezieht den Proportionalitätsfaktor in die Konstante mit ein, so wird:

$$-\varepsilon = 0,0001 T \log \frac{k c_{X_2}}{(c_{X'})^2} .$$

Die Bedeutung von k ist dann die, daß, wenn c_{X_2} und $c_{X'}$ je $= 1$ werden, k gegeben ist durch

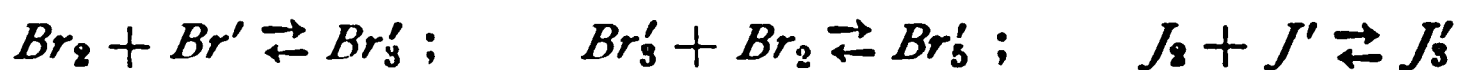
$$-\varepsilon_0 = 0,0001 T \log k .$$

Man kann also auch setzen:

$$-\varepsilon = -\varepsilon_0 + 0,0001 T \log \frac{c_{X_2}}{(c_{X'})^2} .$$

Zur Bestimmung eines Halogenpotentials muß also außer der Temperatur und der Konzentration der Halogenionen auch die Konzentration des freien Halogens an der Elektrode bekannt sein; handelt es sich um ein gasförmiges Element wie Chlor, so ist diese wesentlich durch den Druck dieses Gases über der Lösung bestimmt. Gewöhnlich untersucht man mit Halogen gesättigte Lösungen.

Die Bestimmung von ε_0 ist keine einfache. Denn Chlor gibt in Wasser stets das Gleichgewicht¹⁾: $Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HOC l + H' + Cl'$; nur wenn von vornherein genügend H' und Cl' da sind, also in stärker salzsaurer Lösung darf man das gesamte titrierbare Chlor als freies elementares Chlor ansprechen. Bei Brom und Jod tritt diese Wirkung des Wassers nur in verschwindendem Maße ein, dagegen spielen hier Vorgänge zwischen dem freien Halogen und seinen Ionen eine große Rolle, welche zu den Gleichgewichten



führen. Bei der quantitativen Bruttobestimmung der freien Halogene mit Hilfe der gewöhnlichen analytischen Methoden (Titrieren usw.) findet man nun stets auch diejenigen Anteile derselben, welche in die Komplexe X'_n übergegangen sind. Die in jenen Gleichgewichten wirklich im freien Zustande vorhandenen Halogenmengen kann man nur auf Grund eingehender Untersuchungen dieser Gleichgewichte¹⁾ berechnen; das gleiche gilt für die in den Lösungen vor-

¹⁾ A. A. JAKOWKIN, Zeitschr. phys. Ch. 29, 613 (1899).

lenen Konzentrationen der Halogenionen X' . Aber nur diese und die fre andenen Halogene bestimmen bei Gebrauch obiger Formel das Potential. muß daher das genaue Studium dieser Gleichgewichte der Berechnung der erte aus den gemessenen Halogenpotentialen vorausgehen. Auf solche Weise folgende Werte erhalten:

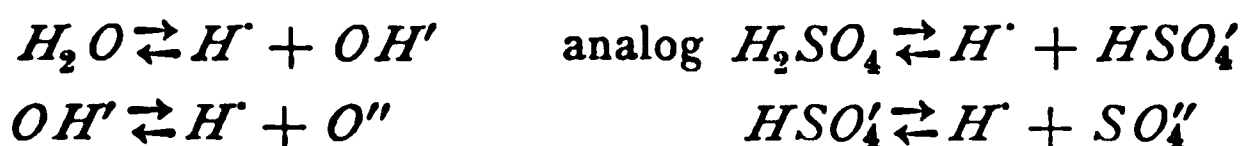
Gemessene Elektrode	ε_h gefunden in Volt	ε_{0h} in Volt
Bei 25° unter Atmosphärendruck mit Chlor gesättigte $n\text{-HCl}$	— 1,366 ¹⁾	— 1,390
Bei 25° unter Atmosphärendruck mit Brom gesättigte $n\text{-KBr}$ -Lösung	— 1,121 ²⁾	— 1,098 ²⁾
Bei 25° mit Jod gesättigte $n\text{-KI}$ -Lösung	— 0,560 ³⁾	— 0,663 ⁴⁾

Die Werte von ε_0 sind für Brom und Jod nur mit Hilfe einer Anzahl von vereinfachenden Annahmen bezüglich der oben angeführten Gleichgewichte zu berechnen; völlig sicher sind also nur die unmittelbar gemessenen Potentiale ε_h . Immerhin aber erlauben die ε_0 -Werte eine annähernde Vergleichung der Halogene hinsichtlich ihrer elektromotorischen Wirksamkeit.

Wie ein elektropositives Metall ein weniger positives aus seiner Salzlösung ausfällen und mit ihm ein galvanisches Element vom Daniell-Typus bilden kann, so kann ein elektronegatives Halogen ein weniger negatives aus seiner Salzlösung abscheiden, z. B. Chlor das Jod, und eine Chlor- und eine Jodelektrode können ein galvanisches Element bilden, in welchem die Lösungselektrode der positive Pol ist, während am negativen freies Halogen abgeschieden wird.

Wie die oxydierenden Halogene kann man auch das wichtigste Oxydationsmittel, den Sauerstoff, sich elektromotorisch betätigen lassen. Dabei ist es zweckmäßig, daß als unangreifbare Elektrode nicht glattes Platin wie bei den Halogenen, sondern eine platierte Elektrode angewandt wird, da das Platinschwarz den Sauerstoff sehr viel leichter aufnimmt als glattes Platin und so zur elektromotorischen Wirksamkeit befähigt. Bringt man ein platiertes Platinblech, dessen oberer Teil von Sauerstoff, und dessen unterer Teil von einem Elektrolyten, z. B. verdünnter Schwefelsäure, umspült wird, eine Sauerstoffelektrode, einer Wasserstoffelektrode gegenüber, so erhält man ein galvanisches Element, in welchem während der Stromlieferung am negativen Pol 2 vol H_2 und zugleich am positiven Pol 1 vol O_2 verschwinden, und Wasser gebildet wird, in welchem demnach die Verbrennung des Wasserstoffes elektromotorisch wirksam ist. Diese wichtige Erscheinung wurde schon 1839 von GROVE gefunden; ein galvanisches Element der beschriebenen Art wird als eine Gaskette bezeichnet.

Als Ionen des Wassers lernten wir bisher H' und OH' kennen; die letzteren aber können noch weiter dissoziieren; vollständig kann das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers durch folgende Gleichungen beschrieben werden:



Es werden also als Anionen im Wasser außer OH' auch O'' existieren. Da man aber für die stufenweise Dissoziation mehrbasischer Säuren das Gesetz gefunden hat, daß das zweite Wasserstoffion viel schwerer abdissoziiert als das erste, so

¹⁾ E. C. SULLIVAN, Zeitschr. phys. Ch. 28, 538 (1899); E. MÜLLER, ebenda, 40, 158 (1902).

²⁾ F. BORRICHKE, Zeitschr. Elektrotech. 11, 57 (1905).

³⁾ F. CROTOGINO, Zeitschr. anorg. Ch. 24, 225 (1900).

⁴⁾ F. HABER, Zeitschr. Elektroch. 7, 1048 (1901).

folgt, daß nur ein sehr kleiner Teil der OH' des Wassers in O'' weiter dissoziiert sein kann; welcher Bruchteil es ist, ist noch unbekannt. Die elektromotorische Betätigung des Sauerstoffes kann man nun folgendermaßen sich vorstellen: Der Vorgang



liefert O'' , welche alsbald mit Wassermolekeln nach



ins Gleichgewicht treten.

In ganz ähnlicher Weise, wie es eben für Halogenpotentiale angegeben wurde, findet man das Sauerstoffpotential

$$-\varepsilon' = \frac{0,0002 T}{4} \log \frac{k' c_{O_2}}{(c_{O''})^2} .$$

Da nun aber nach dem Massenwirkungsgesetz $(c_{O''})^2 = K'(c_{OH'})^4$ ist, folgt, wenn man die Konstanten zu dem Wert k_O zusammenzieht:

$$-\varepsilon' = \frac{0,0002 T}{4} \log \frac{k_O c_{O_2}}{(c_{OH'})^4} .$$

Analog erhält man für das Potential einer Wasserstoffelektrode, also dasjenige des Vorganges $H_2 \rightarrow 2 H + 2 \ominus$ den Ausdruck

$$\varepsilon'' = + \frac{0,0002 T}{2} \log \frac{k_H c_{H_2}}{(c_H)^2} .$$

Die Werte c_{O_2} und c_{H_2} sind abhängig vom Gasdruck, unter welchem Sauerstoff und Wasserstoff über der Elektrode stehen¹⁾.

Die EMK der Wasserstoffsauerstoffkette ist dann: $\varepsilon = + \varepsilon'' - (-\varepsilon') = \varepsilon' + \varepsilon''$.

$$\begin{aligned} \varepsilon &= + \frac{0,0002 T}{2} \log \frac{k_H c_{H_2}}{(c_H)^2} + \frac{0,0002 T}{4} \log \frac{k_O c_{O_2}}{(c_{OH'})^4} \\ &= \frac{0,0002 T}{2} [\log k_H c_{H_2} (k_O c_{O_2})^{1/2} - 2 \log c_H c_{OH'}] . \end{aligned}$$

Tauchen beide Elektroden in denselben Elektrolyten, so ist hier $c_H c_{OH'} = K$; dann folgt:

$$\varepsilon = 0,0001 T \log \frac{k_H \cdot k_O^{1/2} \cdot c_{H_2} \cdot (c_{O_2})^{1/2}}{K^2} .$$

d. h. die EMK der Wasserstoffsauerstoffkette ist, wenn beide Gase unter konstantem Druck, etwa Atmosphärendruck, stehen und in den gleichen Elektrolyten tauchen, konstant und unabhängig von der Natur der Elektrolyten. Diese Forderung der Theorie ist auch bestens durch die Erfahrung bestätigt worden, indem die EMK der genannten Gaskette bei Atmosphärendruck in saurer und alkalischer Lösung von gleichem Betrage gefunden wurde. Die Feststellung von dessen genauem Werte hat mancherlei Schwierigkeiten bereitet, da die Sauerstoffelektrode sich nur langsam auf ihr Gleichgewichtspotential einstellt. An platinierterm Platin erreicht die EMK der Gaskette nach einigen Tagen 1,08 Volt, kann aber dann im Verlauf sehr langer Zeit noch bis gegen 1,14 Volt steigen²⁾. Doch scheint es sich hierbei um eine Nebenwirkung des Platinmohrs zu handeln. Denn mit Iridiummohr überzogene Elektroden zeigen solchen nachträglichen Anstieg des Sauerstoffpotentials nicht und erreichen für die EMK der Gaskette nach wenigen Tagen den Wert 1,06 Volt, welchen sie von da ab lange unverändert beibehalten, und welcher daher zur Zeit als der wahrscheinlichste Wert der EMK der Wasserstoffsauerstoffkette gelten muß³⁾.

¹⁾ Vgl. TH. WULF, Zeitschr. physik. Ch. 48, 87 (1904).

²⁾ E. BOSE, Zeitschr. Elektroch. 7, 672 (1901) u. Zeitschr. phys. Ch. 34, 701 (1900) u. 38, 1 (1901); vgl. auch H. KOCHAN, Zeitschr. Elektroch. 9, 33, 61, 79 (1903).

³⁾ J. B. WESTHAVER, Zeitschr. phys. Ch. 51, 83—85 (1905).

nn ergibt sich das Potential des Sauerstoffes stets um 1,06 Volt negativer des Wasserstoffes gegen den gleichen Elektrolyten, also

für $O_2 / 2 n-H_2SO_4$ ist $\epsilon_h = -1,06$ Volt

für $O_2 / 1 n-KOH$ ist $\epsilon_h = -0,25$ Volt.

Verhältnismäßig kleine Änderungen von c_{H_2} und c_{O_2} verändern die EMK Wasserstoffsauerstoffkette nur unerheblich. Ersetzt man den Wasserstoff z. B. Leuchtgas, in welchem etwa 50% H_2 vorhanden sind, der Partialdruck Wasserstoffes also $0,5^{at}$ beträgt, und den reinen Sauerstoff durch Luft, in der sein Partialdruck $= 0,21^{at}$ ist, so bedeutet dies für die EMK der Gas- und Sauerstoffkette keine erhebliche Verminderung. In diesem Gaselement vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur derselbe Verbrennungsprozeß, welcher mit dem Sauerstoff bei hoher Temperatur z. B. in der Flamme eines Bunsenbrenners sich vollzieht. Dort aber liefert er soviel elektrische Energie, als der freien Energie des Systems $2 H_2 : O_2$ bei gewöhnlicher Temperatur entspricht. Würden wir aber die Verbrennung bei hoher Temperatur etwa unter einem Dampfkessel vornehmen, und die von dem dabei erzeugten Dampf getriebene Dampfmaschine zur Erzeugung elektrischer Energie mittels der Dynamomaschine benutzen, so würden wir einen kleinen Bruchteil (12—14%) der freien Energie des Systems $2 H_2$ als elektrische, also nutzbare Energie gewinnen, während der größte Teil der freien Energie zur Erhitzung und Verdampfung von Wasser verwendet werden würde, also in Gestalt von Wärme verloren ginge. In dieser wenig ökonomischen Weise wird zur Zeit allgemein die freie Energie unserer Brennstoffe ausgenutzt. Es ist daher von höchster technischer Bedeutung, gelänge es, der Wasserstoffsauerstoffkette eine praktisch brauchbare Gestalt im größten Maßstabe zu geben. Interessante Versuche nach dieser Richtung sind im Jahre 1889 von L. MOND und J. L. LANGER¹⁾ ausgeführt worden, doch haben sie zu keinem technisch verwertbaren Erfolge geführt, weil die Anwendung von Platinschwarz bisher nicht zu einer befriedigenden ist, und dieses stets im Laufe der Benutzung seine die Betätigung des Sauerstoffes beschleunigende Wirksamkeit vermindert. Ebensowenig haben bisher Versuche, die kalte Verbrennung des Kohlenstoffes oder Kohlenoxydes²⁾ zu Kohlenstoffdioxid in einem „Brennstoffelement“ auch nur im kleinen überhaupt zu erzielen, ein befriedigendes Ergebnis gehabt.

Im Anschluß an die Besprechung des Potentials des Sauerstoffes sei hervorzuheben, daß Ozon, welches unter dem Einfluß dunkler Entladung im Sauerstoff enthalten ist, etwa 10 Volumenprozent angereichert werden kann, dessen Potential etwas negativer macht, so daß derartig ozonisierter Sauerstoff in Säure von normaler H^+ -Konzentration $\epsilon_h = -1,69$ Volt zeigt³⁾.

8. Potentiale von Oxydations- und Reduktionsmitteln.

Viele chemischen Verbindungen wirken als Oxydationsmittel bzw. als Reduktionsmittel. Die oxydierende bzw. die reduzierende Tätigkeit solcher Verbindungen beruht auf ihrer Neigung, an Körper, die zur Sauerstoff- bzw. Wasserstoffaufnahme befähigt sind, diese Stoffe abzugeben.

Ungreifbare Elektroden, welche mit Reduktionsmitteln in Berührung sind, erleiden von diesen eine Wasserstoffbeladung. W. NERNST und A. LESSING⁴⁾ konnten dadurch experimentell beweisen, daß ein mit nur einer Seite von einer reduzierenden Lösung berührtes Palladiumblech nach einiger Zeit auch auf der anderen

¹⁾ Vgl. Zeitschr. Elektroch. 4, 131 (1897).

²⁾ Vgl. W. BORCHERS, Zeitschr. Elektroch. 4, 42 (1897).

³⁾ L. GRAFENBERG, Zeitschr. Elektroch. 8, 297 (1902); R. LUTHER und J. K. INGLIS, Zeitschr. Elektroch. 43, 203 (1903).

⁴⁾ Chem. Centralblatt 1902, 2, 241.

Seite eine dorthin diffundierte Wasserstoffbeladung erkennen ließ. Ebenso erteile Oxydationsmittel einem Platinblech eine Sauerstoffbeladung; ein solches nimmt z. B. in Kobaltisulfatlösung ein stark negatives Potential an, welches aber erst im Verlaufe längerer Zeit auf seinen Höchstwert ansteigt; nach dem Ausglühen braucht das Platin in der gleichen Lösung dieselbe Zeit wie vorher, um das Höchstpotential zu erreichen, welches also offenbar auf einer mit der Zeit zunehmenden Sauerstoffbeladung beruht.

Wie nun elementarer Wasserstoff und Sauerstoff einer unangreifbaren Elektrode bestimmte Potentiale erteilen, so müssen es auch die solcher Elektrode durch Reduktions- und Oxydationsmittel aufgezwungenen Gasbeladungen tun. Die für solche Potentiale in Frage kommenden Drucke des freien Wasserstoffes und Sauerstoffes sind bedingt durch die Natur und Konzentration der betreffenden Reduktions- und Oxydationsmittel. Der positive Strom tritt aus einer durch Kombination eines geeigneten Oxydations- mit einem Reduktionsmittel hergestellten chemischen Kette stets an der Seite des Oxydationsmittels aus, wo der Reduktionsvorgang stattfindet; ihre EMK ist gegeben durch die Differenz der Potentiale des Reduktions- und des Oxydationsmittels.

Dabei ist zu beachten, daß reduzierende und oxydierende Wirkungen immer nur als relativ zu denken sind, ganz ähnlich wie bei den Metallen etwa Kadmium aus seiner Lösung vom Zink gefällt wird und seinerseits Kupfer fällt. Wir werden also für die Reduktions- und die Oxydationsmittel eine kontinuierliche Potentialreihe haben, ganz wie sie in der Spannungsreihe¹⁾ die Metalle vorliegt. Natürlich darf man hierbei nicht an ein Nebeneinander oder gar einen Gegensatz beider Reihen denken, vielmehr wären beide eigentlich zu einer großen Reihe zu vereinigen. Kann man doch auch durch gelöste Reduktionsmittel Metalle fällen: Quecksilber durch Zinnchlorür, Gold durch schweflige Säure oder Eisenvitriol, und natürlich kann man auch solche Vorgänge elektromotorisch wirksam machen.

Über den Betrag des Potentials eines Reduktions- oder eines Oxydationsmittels geben die folgenden Überlegungen Auskunft: Nehmen wir als Reduktionsmittel die Lösung eines Ferrosalzes an, so wird dieselbe einer eintauchenden Platinelektrode einen gewissen Wasserstoffdruck erteilen. Dieser wird durch folgenden Vorgang geliefert: $2 Fe^{++} + 2 H^+ \rightarrow 2 Fe^{+++} + H_2$. Daß ein solcher Vorgang möglich ist, lehrt die Tatsache, daß die analogen Chromoionen aus Säuren gasförmigen Wasserstoff entwickeln: $Cr^{++} + 2 H^+ \rightarrow Cr^{+++} + H_2$. Bringt man ferner eine mit Wasserstoff beladene platiniierte Platinelektrode in eine Ferrisalzlösung, so wirkt der Wasserstoff reduzierend auf diese ein¹⁾ und geht in Wasserstoffion über. Es ist also auch der Vorgang $H_2 + 2 Fe^{+++} \rightarrow 2 H^+ + 2 Fe^{++}$ möglich, und an der gedachten Elektrode wird der Höchstwert des Wasserstoffdruckes durch den dem Gleichgewicht $2 Fe^{++} + 2 H^+ \rightleftharpoons 2 Fe^{+++} + H_2$ entsprechenden bezeichnet. Die Konzentration des Wasserstoffes in der Elektrode wird im Gleichgewicht gegeben sein durch:

$$c_{H_2} = k_1 \cdot \frac{(c_{Fe^{++}})^2 \cdot (c_{H^+})^2}{(c_{Fe^{+++}})^2}.$$

Der Wasserstoffdruck ist also nicht allein durch die Konzentration des Reduktionsmittels, sondern auch durch die des daraus entstehenden Oxydationsproduktes bestimmt. Es liegt hier ganz wie bei einem Metallpotential, welches auch nur dann eindeutig bestimmt ist, wenn die Metallionkonzentration in der das Metall umgebenden Lösung bekannt ist. In jedem Falle ist zu berücksichtigen, daß einerseits ein Metall verschiedenartige Ionen, andererseits ein Reduktionsmittel verschiedene Oxydationsprodukte liefern kann: Cu kann Cu^+ und Cu^{++} , Fe kann Fe^{++} und Fe^{+++} , V kann V^{+++} und V^{++++} geben. Jedem solchen Übergang entspricht eine besondere Änderung der freien Energie, welche durch die

¹⁾ C. FREDENHAGEN, Zeitschr. anorg. Ch. 29, 396 (1902).

d die Konzentration der dabei verschwindenden und entstehenden Stoffe ist. Man kann also weder von einem Potential des Kupfers oder der dem eines Salzes des V'' schlechthin sprechen, sondern muß stets den Vorgang dabei hervorheben; ein Elektrodenpotential entspricht einem bestimmten Stoffe, sondern einem bestimmten Vorgange¹⁾.

durch das Reduktionsmittel auf der Elektrode erzeugte Wasserstoff wird ganz wie sonst freier Wasserstoff elektromotorisch nach $H_2 \rightarrow 2H' + 2\ominus$ umgesetzt. Setzt man den oben gefundenen Ausdruck für c_{H_2} in die im vorigen Abschnitt gegebene Formel des Wasserstoffpotentials ein, so wird, wenn man $k' = k'$ setzt,

$$\begin{cases} +\varepsilon = \frac{0,0002 T}{2} \log \frac{k_H \cdot c_{H_2}}{(c_{H'})^2} = \frac{0,0002 T}{2} \log \frac{k'(c_{Fe''}) \cdot (c_{H'})^2}{(c_{H'})^2 (c_{Fe''})^2} \\ = 0,0002 T \log \frac{k' c_{Fe''}}{c_{Fe''}} \end{cases}$$

hierbei erscheint die Ferro-Ferrisalzlösung als Reduktionsmittel. Sie kann auch, wie ihr Verhalten gegen im Platin absorbierten Wasserstoff zeigt, als Reduktionsmittel betrachtet werden. Man gelangt dazu, indem man dem Ferri-Ion eine Neigung zuschreibt, der Gleichung $2Fe''' + 2OH' \rightarrow 2Fe'' + O + H_2O$ entsprechend zu reagieren. Diese Möglichkeit ist gegeben durch die Tatsache, daß die analogen Kobalti-Ionen aus Wasser freien Sauerstoff entwickeln. Da nun in Platinschwarz absorbierter Sauerstoff sehr leicht Ferrosalz zu Ferrisalzlösung²⁾ führt, führt auch dieser Vorgang zu einem Gleichgewicht: $2Fe''' + 2OH' \rightleftharpoons 2Fe'' + O + H_2O$. Dieses und das Gleichgewicht $2Fe''' + H_2 \rightleftharpoons 2Fe'' + 2H'$ können für die gleiche Ferro-Ferrisalzlösung zu gleicher Zeit an und in der Elektrode bestehen können. Das ist aber nur dadurch möglich, daß in der Elektrode auch die OH' mit den H' , und in der Elektrode der Sauerstoff mit dem Wasserstoff im Gleichgewicht stehen. Der ersteren Forderung wird durch das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers entsprochen; der zweiten zufolge wird in der Elektrode auch das Gleichgewicht $H_2 + O \rightleftharpoons H_2O$ anzunehmen sein. Daraus folgt, daß in einer Elektrode, welche mit einer Lösung von der Art der Ferro-Ferrisalzlösung im Gleichgewicht ist, sowohl ein gewisser Wasserstoff-, wie ein gewisser Sauerstoffgehalt anzunehmen ist³⁾, von denen stets das Anwachsen eines das Abnehmen des anderen im Sinne der durch das Massenwirkungsgesetz gegebenen Beziehung $c_{H_2} \cdot c_O = k_2$ bedingen muß. Legt man für die Betrachtung des Gleichgewichts des Sauerstoffs mit einer Ferro-Ferrisalzlösung die Gleichung $2Fe''' + 4OH' \rightleftharpoons 2Fe'' + O_2 + 2H_2O$ zugrunde, so ergibt das Massenwirkungsgesetz

$$c_{O_2} = \frac{k_3 \cdot (c_{Fe''})^4 \cdot (c_{OH'})^4}{(c_{Fe''})^4}.$$

man dies in die oben entwickelte Formel des Sauerstoffpotentials ein, so erhält man, wenn man $k_O \cdot k_3 = (k'')^4$ setzt:

$$\begin{aligned} -\varepsilon &= \frac{0,0002 T}{4} \log \frac{k_O \cdot c_{O_2}}{(c_{OH'})^4} = \frac{0,0002 T}{4} \log \frac{(k'')^4 \cdot (c_{Fe''})^4 \cdot (c_{OH'})^4}{(c_{Fe''})^4 \cdot (c_{OH'})^4} \\ &= 0,0002 T \log \frac{k'' c_{Fe''}}{c_{Fe''}} \end{aligned}$$

¹⁾ VAN'T HOFF, OSTWALDS Klassiker No. 110 S. 76 u. 103 (1885); vgl. auch G. BREDIG und K. STUPFER, Zeitschr. Elektroch. 4, 544 (1898); R. PETERS, ebenda 4, 534 (1898); R. LÜTHER, Z. phys. Ch. 34, 488 (1900); 36, 385 (1901), sowie F. HABER, Zeitschr. Elektroch. 7, 1043 (1901).

²⁾ C. FREDENHAGEN a. a. O.

³⁾ Vgl. G. BODLÄNDER: Über langsame Verbrennung. AHRENS' Sammlung chemischer und physikalisch-technischer Vorträge, Bd. III, S. 411 u. ff.

Für dieselbe Ferro-Ferrilösung muß das nach Formel (δ) sich ergebende Potential dem der Formel (β) gleich sein, d. h. $k' = \frac{1}{k''}$. Die beiden Formeln

scheiden sich nur darin, daß die erstere das Potential einer Ferro-Ferrilösung darstellt, wenn man sie als Reduktionsmittel betrachtet, die letztere das gleiche Potential zum Ausdruck bringt, wenn man die Lösung als Oxydationsmittel sieht. Wir werden uns bald des einen, bald des anderen Ausdruckes bedienen.

Man sieht, das Potential einer Ferrosalzlösung ist nur bedingt durch das Verhältnis der Konzentrationen der Fe^{++} und der Fe^{+++} und die Konstante k' und erscheint als unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung, was das trifft natürlich in Wirklichkeit nur dann zu, wenn anwesende freie Säure auf das Verhältnis der Konzentrationen der Fe^{++} und Fe^{+++} verändernd einwirkt. Die Bedeutung der Konstanten erhellt wieder, wenn $c_{Fe^{++}}$ und $c_{Fe^{+++}}$ je = 1 wird; denn dann ist

$$\varepsilon_0 = 0,0002 T \log k' .$$

Man kann also auch wieder schreiben

$$(\varepsilon) \quad \varepsilon = \varepsilon_0 + 0,0002 T \log \frac{c_{Fe^{++}}}{c_{Fe^{+++}}} .$$

Diese Formeln würde man auch erhalten, wenn man den Vorgang der elektromotorischen Betätigung des Ferroions durch die Gleichung



analog

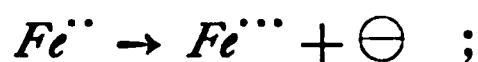


ausdrückte, und dem Ferroion eine dem elektrolytischen Lösungsdruck eines Metalles analoge Tendenz zur Aufnahme einer positiven Ladung zuschrieb, was außer von seiner chemischen Natur bei gegebener Temperatur auch von seiner Konzentration abhinge. Ein sehr wichtiger Unterschied beider hier in Analogie gesetzten Vorgänge ist aber der, daß beim Übergange von Ag in Ag^+ ein positives Elektron aus der Elektrode in die Lösung in Verbindung mit einem materiellen Teilchen gelangt, beim Übergange aber von Fe^{++} in Fe^{+++} ohne einen materiellen Träger aus der Elektrode auf das Ferroion übergehen müßte. Faßt man nun, wie es oben geschah, das Faradaysche Gesetz in dem Sinne auf, daß ihm zu keinem Zeitpunkt Ladungen aus der Lösung auf Elektroden oder umgekehrt übergehen, ohne daß gleichzeitig Übergänge materieller Teilchen erfolgen, so dürfte die Annahme eines Vorganges wie $Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++} + \ominus$ mit dieser Auffassung nicht vereinbar sein. Immerhin aber sind rein formal solche Reduktionen (und Oxydationen), deren Wirkung in der Ladungsänderung von Ionen, als der gegenseitigen Umwandlung isomerer Ionen liegt, so zu behaupten, als verliefen sie nach jenem vereinfachten Schema, und wir wollen uns desselben im folgenden auch bedienen, aber eingedenk des gemachten Vorbehalts.

Der Ausdruck

$$+\varepsilon = 0,0002 T \log k' \frac{c_{Fe^{++}}}{c_{Fe^{+++}}}$$

entspricht dann der Oxydation des Reduktionsmittels Fe^{++} nach



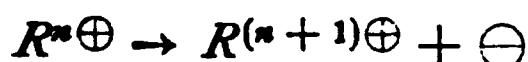
der Ausdruck:

$$-\varepsilon = 0,0002 T \log k'' \frac{c_{Fe^{+++}}}{c_{Fe^{++}}}$$

entspricht der Reduktion des Oxydationsmittels Fe^{+++} nach



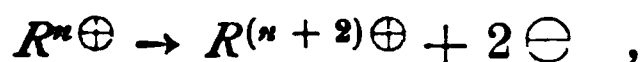
für irgend einen analogen Vorgang



natürlich entsprechende Formeln, also etwa

$$+\varepsilon = 0,0002 T \log \frac{k''' c_{R^n\oplus}}{c_{R^{(n+1)}\oplus}},$$

und einem Vorgange



B.



Potential

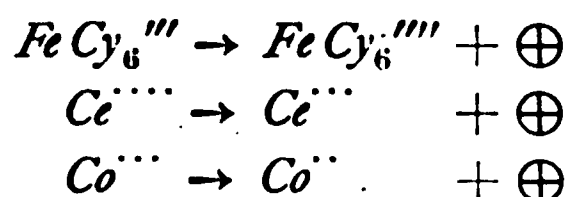
$$+\varepsilon = \frac{0,0002 T}{2} \log \frac{k'''' c_{R^n\oplus}}{c_{R^{(n+2)}\oplus}}$$

fläche. Diese Formeln sind, zuerst von R. PETERS¹⁾ und später von anderen, in allen Fällen in bester Übereinstimmung mit den Tatsachen gefunden worden. In 0,1-n-salzsaurer Lösung ist von PETERS z. B. bei 17° beobachtet:

Zahl Mol in 1 Liter	ε_k gef.	ε_k ber.
0,01 Mol $FeCl_3$, 0,09 Mol $FeCl_2$	— 0,65 Volt	— 0,655 Volt
0,05 " " , 0,05 " "	— 0,71 "	
0,09 " " , 0,01 " "	— 0,76 "	— 0,755 Volt.

Setzt man in der zu zweit angeführten Lösung $c_{Fe^{++}} = c_{Fe^{+++}}$, was wohl annähernd zutreffen wird, so folgt $\varepsilon_0 = -0,71$ Volt, und man kann unter der Annahme, daß auch in den anderen Lösungen das Verhältnis der Ionenkonzentrationen gleich dem der gelösten Molekeln ist, ε_k für sie berechnen, wie es geschehen ist. Je mehr das Reduktionsmittel überwiegt, um so positiver, je mehr das Oxydationsmittel hervortritt, um so negativer erscheint das Potential. Würden aber, wie man sich leicht überzeugt, in einer Ferro-Ferrilösung die geringsten Spuren des letzteren stets genügen, das Potential auch einer konzentrierten Ferrosalzlösung negativer als das Zinkpotential gegen stärkste Zinklösung zu halten, und auch ein starker Gehalt an Ferrisalz wird das Potential der Lösung nicht negativer machen als das Potential des Goldes gegen hochverdünnnte Goldchloridlösung, welches negativer als —1,0 Volt ist: es wird also stets praktisch quantitativ Ferri- zu Ferrosalz reduzieren, und jede Ferrosalzlösung wird Gold niederschlagen.

Einige weiteren, dieses Gebiet betreffenden Messungsergebnisse sind für die Potentiale:



folgenden angegeben:

Die Lösung enthält in 1 Liter:	ε_k
0,022 Mol K_3FeCy_6 und 0,0003 Mol K_4FeCy_6	— 0,551 Volt. ²⁾
0,011 " " " 0,010 " "	— 0,438 "
0,006 " " " 0,014 " "	— 0,410 "
1,0 Mol H_2SO_4 , 0,1 Mol $Ce(SO_4)_2$ und 0,05 Mol $Ce_2(SO_4)_3$	— 1,45 Volt. ³⁾
0,15 " CeO_2 , 0,05 Mol Ce_2O_3 in konz. K_2CO_3	— 0,063 "
1,0 " H_2SO_4 0,05 " $Co_2(SO_4)_3$, 0,1 Mol $CoSO_4$	— 1,76 " (0°) ⁴⁾

¹⁾ Zeitschr. phys. Ch. 26, 193 (1898).

²⁾ K. SCHAUM, Zeitschr. Elektroch. 5, 316 (1899) und K. SCHAUM und R. VON DER LINDE, Zeitschr. Elektroch. 9, 406 (1903).

³⁾ Eigene Messungen des Verf. sowie von E. BAUR und A. GLÄSSNER, Zeitschr. Elektroch. 1, 334 (1903).

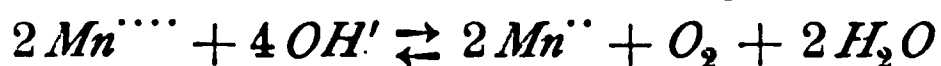
⁴⁾ E. OBERER, Dissert., Zürich 1903.

Man sieht, welche starken Oxydationspotentiale einige hochwertigen Ionen geben können. Cerisulfat- und Kobaltisulfatlösungen zersetzen sich sogar von selbst, erstere unter sehr langsamer, letztere unter ziemlich rascher Sauerstoffentwicklung; beide scheiden, wie es nach den Potentialen zu erwarten ist, aus normaler Salzsäure freies Chlor ab. Bei obigen Werten fällt auf, daß in alkalischer Lösung eine Ceri-Cerolösung kaum mehr ein Oxydationsmittel ist, sondern daß sie hier nach der Potentiallage als starkes Reduktionsmittel erscheint. In der Tat nehmen alkalische Cerolösungen lebhaft Luftsauerstoff auf und wirken stark reduzierend. Ähnliches kommt auch sonst vor; so ist Sn^{++} in alkalischer Lösung weit stärker reduzierend als in saurer und fällt dort sogar Kadmium aus.

Der Grund hierfür kann nur darin liegen, daß der Bruch $\frac{c_{R^n \oplus}}{c_{R^{(n+x) \oplus}}}$ in alkalischer Lösung auch bei gleicher Konzentration beider Salze sehr groß ist. Das ist der Fall, weil im Zustande der höheren Wertigkeit die Metalle stärker säurebildend und die dabei entstehenden Anionen besonders stark komplex sind: Na_2SnO_3 enthält außerordentlich viel weniger Sn^{+++} , als bei gleichem Gehalt an gelöstem Zinn in NaHSnO_2 -Lösungen Sn^{++} vorhanden sind.

In enger Beziehung zu den eben besprochenen Potentialen stehen diejenigen der Superoxydelektroden. Superoxyde wie PbO_2 , MnO_2 , Ni_2O_3 leiten den Strom mehr oder weniger gut metallisch, lassen sich auf metallischer Grundlage festhaftend mechanisch befestigen oder besser elektrolytisch niederschlagen und zeigen dann gegenüber gegebenen Elektrolyten Potentiale von ähnlicher Konstanz wie Metalle. Betrachten wir das Zustandekommen derartiger Potentiale im Falle einer mit Mangansuperoxyd überzogenen Elektrode, welche etwa in verdünnte Schwefelsäure tauche. Es wird die Lösung um die Elektrode sich mit MnO_2 bzw. $\text{Mn}(\text{OH})_4$ sättigen, wozu nur sehr wenig MnO_2 in sie überzugehen braucht. Dieses wird mit der Schwefelsäure das Sulfat von Mn^{+++} bilden. Allein die Existenz von MnO_2 neben verdünnter Schwefelsäure zeigt schon, daß Salze so hochwertiger Metalle stark dazu neigen, wieder durch Wasser zu zerfallen, es wird das Gleichgewicht: $\text{Mn}(\text{OH})_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ eintreten; daraus folgt, da $c_{\text{Mn}(\text{OH})_4}$ wegen der Gegenwart von festem MnO_2 konstant zu setzen ist: $\frac{(c_{\text{H}_2\text{SO}_4})^2}{c_{\text{Mn}(\text{SO}_4)_2}} = \text{konst.}$, bzw. $\frac{(c_{\text{H}^+})^4}{c_{\text{Mn}^{+++}}} = \text{konst.}$

Die Mn^{+++} erteilen nun in der oben beschriebenen Weise der Elektrode einen Sauerstoffdruck; dieser steigt, bis das Gleichgewicht



an der Elektrode erreicht ist, da ja Manganosalz auch von freiem Sauerstoff wieder oxydiert wird.

Da hiernach $c_{\text{O}_2} = K \frac{(c_{\text{Mn}^{+++}})^2 (c_{\text{OH}'})^4}{(c_{\text{Mn}^{++}})^2}$ ist, so ergibt sich für das Potential einer solchen Sauerstoffelektrode

$$(g) \quad -\varepsilon = \frac{0,0002 T}{4} \log \frac{k_1 (c_{\text{Mn}^{+++}})^2 (c_{\text{OH}'})^4}{(c_{\text{OH}'})^4 (c_{\text{Mn}^{++}})^2} = \frac{0,0002 T}{2} \log \frac{k_1 c_{\text{Mn}^{+++}}}{c_{\text{Mn}^{++}}}.$$

Diese Formel ist ganz analog der oben entwickelten Formel (δ) und zeigt wieder, daß das Potential auch solcher Elektroden formal als von dem Übergang $\text{Mn}^{+++} \rightarrow \text{Mn}^{++} + 2\oplus$ bedingt angesehen werden darf. Diese Formel unterscheidet sich aber von der früheren dadurch, daß, wie oben abgeleitet, hier

$$c_{\text{Mn}^{+++}} = \frac{(c_{\text{H}^+})^4}{\text{konst.}}$$

$$(h) \quad -\varepsilon = \frac{0,0002 T}{2} \log \frac{k_2 (c_{\text{H}^+})^4}{c_{\text{Mn}^{++}}},$$

wenn die Konzentration des höherwertigen Ions nicht mehr beliebig ver-
 änderlich ist sondern nur noch insofern als es die H^+ -Konzentration erlaubt, wie
 bei Superoxydelektroden, wird das Potential wie das einer einfachen Sauer-
 stoffelektrode mit zunehmendem Säuregehalt negativer, und ist in alkalischer
 Lösung positiver. Im letzteren Falle kann noch eine Vereinfachung eintreten,
 wenn auch das niedere Oxyd, welches aus dem Superoxyd entstanden ist, meist
 unlöslich ist, also auch die Ionen von geringerer Wertigkeit eine konstante
 Konzentration annehmen. Bei der elektromotorischen Betätigung z. B. von
 Nickelsuboxyd entsteht Nickelhydroxyd; sei das Löslichkeitsprodukt des ersteren
 $\times (c_{OH})^3 = K'$, das des letzteren $c_{Ni^{2+}} \times (c_{OH})^2 = K''$, so wird, für den
 Übergang $Ni^{3+} \rightarrow Ni^{2+} + \oplus$ nach Formel (9)

$$- \varepsilon = 0,0002 T \log \frac{k_3}{c_{OH}}$$

alle Konstanten in k_3 zusammengezogen werden.

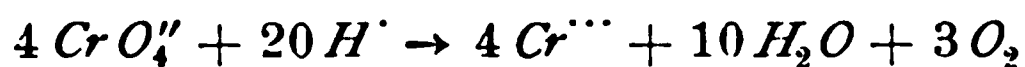
In jedem besonderen Falle sind natürlich für c_H bzw. c_{OH} die richtigen
 Konzentrationen nach obigen Beispielen zu ermitteln.

Folgende Messungen belegen die entwickelte Gesetzmäßigkeit:

Elektrode	Elektrolyt	ε_k in Volt
PbO_2 ¹⁾	1,0-n- H_2SO_4 mit $PbSO_4$ gesättigt	— 1,595
	0,5-n- H_2SO_4 ,	— 1,58
MnO_2 ²⁾	0,5-n- H_2SO_4 , 0,05-n- $MnSO_4$	— 1,46
	0,1-n- KOH	— 0,42
Ni_2O_3 ³⁾	1,9-n- KOH	— 0,52
	1,0-n- KOH	— 0,545
	0,4-n- KOH	— 0,576

Von den bisher erörterten Reduktions- oder Oxydationsmitteln, bei deren
 Betätigung lediglich Änderungen von Ionenladungen in Frage kamen, unter-
 scheiden sich in mancher Hinsicht solche Reduktions- und Oxydations-
 mittel, welche bei ihrer Betätigung ihren Wasserstoff- oder Sauer-
 stoffgehalt ändern.

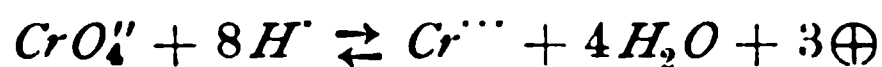
Hierbei sind die chemischen Vorgänge, welche den Wasserstoffdruck bzw.
 Sauerstoffdruck in der Elektrode erzeugen, oft recht verwickelter Art; z. B.:



oder:



Die Elektrode erhält hierbei wiederum dann das Maximum ihrer Beladung,
 wenn diese so stark ist, daß von ihr die an der Elektrode entstehenden Re-
 aktionsprodukte wieder oxydiert werden, also diese Vorgänge bis zum Eintritt
 des Gleichgewichts vorgeschritten sind. Sehr vereinfacht werden hier die Be-
 rechnungen, wenn wir z. B. die in obigen Fällen auftretende positive Ladung der
 Elektrode nicht als durch die Ionenbildung des ihr zugeführten Sauerstoffes ver-
 ursacht denken, sondern unmittelbar aus dem Oxydationsmittel auf die Elektrode
 übertragend annehmen, wenn wir also obige Vorgänge, analog $Fe^{+++} \rightarrow Fe^{++} + \oplus$
 formulieren:



¹⁾ W. NERNST, Zeitschr. Elektroch. 7, 254 (1900).

²⁾ O. F. TOWER, Zeitschr. phys. Ch. 18, 17 (1895).

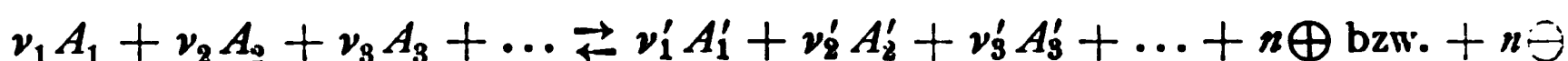
³⁾ Eigene Messungen des Verf.

Im Sinne solcher Formeln entspricht dem elektrolytischen Lösungsdruck der Metalle der Druck, mit welchem die auf der linken Seite dieser Gleichungen stehenden Stoffe positive Ladungen auf die Elektrode pressen, während die auf der rechten Seite der Gleichung stehenden Stoffe dabei entstehen und sich nach Maßgabe ihrer Konzentrationen der Vermehrung ihrer Konzentration widersetzen. Bedenkt man wieder, daß die freie Energie, mit welcher eine Molekelart an der isothermen Arbeitsleistung eines chemischen Vorganges teilnimmt, nach dem Gesetz der chemischen Massenwirkung, dem Logarithmus der ν -ten Potenz dieser Molekelart entspricht, wenn ν Molekeln von ihr an dem chemischen Vorgang teilnehmen, so erhält man im Hinblick auf obige chemischen Gleichungen für die Oxydationspotentiale von Chromsäure oder Übermangansäure

$$(λ) \quad -\varepsilon_{CrO_4''} = -\frac{0,0002 T}{3} \log \frac{k_1 \cdot c_{CrO_4''} \cdot (c_H)^8}{c_{Cr^{+++}} \cdot (c_{H_2O})^4}$$

$$(μ) \quad -\varepsilon_{MnO_4'} = -\frac{0,0002 T}{3} \log \frac{k_2 c_{MnO_4'} \cdot (c_H)^4}{c_{MnO_2} \cdot (c_{H_2O})^2}.$$

Würde ganz allgemein die Gleichung



einem Oxydations- bzw. einem Reduktionsvorgang entsprechen, welcher $n\oplus$ bzw. $n\ominus$ lieferte, und wären $A_1, A_2 \dots$ die an der Elektrode verschwindenden Oxydations- bzw. Reduktionsmittel und $c_1, c_2 \dots$ ihre Konzentrationen, $A'_1, A'_2 \dots$ die aus ihnen entstehenden reduzierten bzw. oxydierten Stoffe, und $c'_1, c'_2 \dots$ deren Konzentrationen, so wäre das Elektrodenpotential

$$(\nu) \quad \mp \varepsilon = \frac{0,0002 T}{n} \log \frac{K \cdot \overset{\text{verschw.}}{c_1^{\nu_1}} \cdot \overset{\text{verschw.}}{c_2^{\nu_2}} \cdot \dots}{\underset{\text{entst.}}{c'_1{}^{\nu'_1}} \cdot \underset{\text{entst.}}{c'_2{}^{\nu'_2}} \cdot \dots}.$$

Diese von J. H. VAN'T HOFF¹⁾ für die elektromotorische Kraft chemischer Reaktionen aufgestellte allgemeine und nach W. NERNST für die einzelnen Elektrodenvorgänge von R. PETERS u. a. angewandte fundamentale Formel umfaßt, wie man sieht, alle möglichen Elektrodenpotentiale.

Damit sie gültig ist, muß der Elektrodenvorgang umkehrbar sein, wie bei der Ableitung der Nernstschen Formel vorausgesetzt wurde. Diese Umkehrbarkeit wird angezeigt durch den Eintritt eines Gleichgewichts zwischen dem vom Oxydations- bzw. Reduktionsmittel auszuübenden O_2 - bzw. H_2 -Druck und demjenigen, welchen die Elektrode dabei wirklich erhält. Umgekehrt kann man sich überzeugen, ob ein gemessenes Potential dem Gleichgewichtspotential entspricht, indem man untersucht, ob durch bestimmte, dem Elektrolyten zugefügte Mengen der an der Elektrode entstehenden oder verschwindenden Stoffe das betreffende Potential im Sinne der Formel (ν) sich ändert.

So zahlreiche Messungen über Oxydations- und Reduktionspotentiale der hier in Rede stehenden Art vorliegen, so sind doch nur ganz wenige systematische Untersuchungen in dieser Richtung vorgenommen. Das Reduktionspotential des Hydrochinons, welches sich im Sinne der Gleichung $C_6H_4(OH)_2 \rightleftharpoons C_6H_4O_2 + 2H' + 2\ominus$ elektromotorisch betätigt, also den Wert

$$(o) \quad +\varepsilon = \frac{0,0002 T}{2} \log \frac{k c_{C_6H_4(OH)_2}}{c_{C_6H_4O_2} (c_H)^2}$$

haben muß, ist in der Tat in 0,8-normaler, verdünnt-alkoholischer Schwefelsäure für ein gleiches Konzentrationsverhältnis von Hydrochinon und Chinon zu

¹⁾ Vgl. J. H. VAN'T HOFF, OSTWALDS Klassiker Nr. 110, S. 74 u. 98 u. ff.

– 0,743 Volt und von der absoluten Konzentration dieser Stoffe unabhängig gefunden¹⁾. Ähnlich wurde das Potential verdünnt schwefelsaurer Lösungen von Kaliumpermanganat als der oben gegebenen Formel (μ) entsprechend ermittelt.²⁾

Bedenkt man nun aber, daß sehr oft die Reduktionsprodukte von Oxydationsmitteln nur äußerst schwer wieder oxydierbar und ebenso die Oxydationsprodukte von Reduktionsmitteln nur äußerst schwer wieder reduzierbar sind, so ergibt sich, daß für viele Oxydations- und Reduktionsmittel die Gleichgewichtspotentiale sehr schwer oder gar nicht zu beobachten sind. So leicht wie Hypochlorit oxydiert, so ist das dabei entstehende Chlorid direkt wohl kaum wieder oxydierbar: und ähnlich sind die bei der reduzierenden Tätigkeit der schwefligsauren Salze entstehenden Sulfate so gut wie nicht reduzierbar. Derartige Körper geben daher häufig nur unsichere Potentialwerte.

Einige Oxydationspotentiale, welche verhältnismäßig scharf zu ermitteln sind, bei denen aber meist der Nachweis, ob sie Gleichgewichten entsprechen, noch nicht erbracht ist, sind im folgenden zusammengestellt:

Oxydationsmittel	ϵ_h in Volt
0,5-n-HClO in $\frac{1}{1}$ -n- H_2SO_4	– 1,59 ³⁾
1,0-n-HClO ₃	– 1,38 ³⁾
6,0-n-HClO ₃	– 1,53 ³⁾
HNO_3 95%	– 1,159 ⁴⁾
35%	– 1,089 ⁴⁾
6%	– 0,905 ⁴⁾
0,1-n- $HMnO_4$	– 1,51 ⁵⁾

9. Die Geschwindigkeit elektrochemischer Reaktionen.

Bei sehr vielen chemischen Vorgängen wissen wir, daß sie zu ihrem Ablauf Zeit brauchen; ihre Geschwindigkeit, die Reaktionsgeschwindigkeit, wird gemessen durch die in der Zeiteinheit umgesetzte Substanzmenge. Bei den elektrochemischen Vorgängen zwischen Metallen oder Halogenen und ihren Ionen kann man im allgemeinen annehmen, daß sie mit sehr großer Geschwindigkeit verlaufen. Wäre es anders, so bedürften die Potentiale dieser Stoffe Zeit, um den dem Gleichgewicht entsprechenden Wert zu erreichen. Dies ist aber im allgemeinen nicht der Fall⁶⁾.

Dagegen ergab es sich schon für den Wasserstoff als wichtig, sein Potential an platinierterm Platin zu messen. Am glatten Platin würde man bis zur Erreichung des Gleichgewichtswertes des Potentials sehr lange warten müssen, die Platinierung wirkt hier also als Reaktionsbeschleuniger für die Einstellung des Gleichgewichtspotentials des Wasserstoffs. Derartige, nur die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge beeinflussende, Stoffe werden Katalysatoren, ihre Wirksamkeit eine katalytische genannt.

In besonders hohem Grade ist nun der Sauerstoff geneigt, Verzögerungen in der Einstellung des elektrochemischen Gleichgewichts, also in der Erreichung seines unter gegebenen Umständen erreichbaren Maximaldruckes in der Elektrode, zu erleiden. Schon oben wurde bemerkt, daß nur unter dem katalytischen Ein-

¹⁾ F. HABER und R. RUSS, Zeitschr. phys. Ch. 47, 304 (1904).

²⁾ J. K. H. INGLIS, Zeitschr. Elektroch. 9, 226 (1903).

³⁾ E. MÜLLER, Zeitschr. Elektroch. 8, 425 (1902).

⁴⁾ R. IHLE, Zeitschr. phys. Ch. 19, 577 (1896).

⁵⁾ J. K. H. INGLIS, a. a. O.

⁶⁾ Wenn man von den erst später zu erörternden Fällen der Passivität gewisser Metalle absieht.

fluß von Platinschwarz oder auch Iridiumschwarz gasförmiger Sauerstoff sein Gleichgewichtspotential erreicht. Ganz ähnliches gilt nun auch häufig für die Potential-einstellung gebundenen Sauerstoffes; dann werden am platinieren Platin oft höhere, dem Gleichgewicht näher liegende Oxydationspotentiale als an glatten Platin beobachtet¹⁾. Sehr merkwürdig ist es aber, daß auch im Elektrolyten vorhandene Stoffe katalytisch die Einstellungsgeschwindigkeit von Oxydationspotentialen beschleunigen können. So erniedrigt gelöstes NO_2 als Reduktionsprodukt zwar ein wenig das Potential der Salpetersäure, erhöht aber außerordentlich die Schnelligkeit, mit welcher der Gleichgewichtswert erreicht wird²⁾. Ein Gehalt an Chlorionen erhöht sogar das Oxydationspotential der Chromsäure anscheinend um etwa 0,4 Volt³⁾. Der ohne diesen Katalysator beobachtete Wert von etwa $-1,1$ Volt ist positiver als das negativere Chlorpotential, während Chromsäure Chlor austreibt, muß also weit vom Gleichgewicht entfernt sein. Die Wirkung des Katalysators ist hier offenbar allein der Erreichung des Gleichgewichtswertes des Potentials günstig.

Entnehmen wir nun einem galvanischen Elemente Strom, so stören wir dadurch das an den Elektroden bestehende Gleichgewicht in dem Sinne, daß die der Ladungsabgabe entsprechenden Konzentrationsänderungen eintreten, also im Daniell-Element z. B. die Zinksulfatlösung sich konzentriert, die Kupfersulfatlösung sich verdünnt. Dadurch nimmt die EMK ab, man sagt, das Element polarisiert sich. Im gedachten Falle kann man etwa durch Anwendung genügend großer Lösungsvolumina und Bewegung des Elektrolyten für längere Stromentnahme die an den Elektroden eintretenden Konzentrationsänderungen sehr einschränken. Weniger leicht wäre dies, hätte man etwa ein Element $\text{Zn} / \text{Zn Cl}_2 / \text{Fe Cl}_3 / \text{Pt}$, in welchem am positiven Pol das Potential sowohl durch die Verminderung der Fe^{+++} wie durch das Anwachsen von Fe^{++} schnell positiver würde. Besonders stark polarisierbar aber erscheinen solche Elektroden, welche schon ohne Stromentnahme ihre Gleichgewichtslage nur langsam erreichen. Gibt ein solches Element Strom ab, so bleibt solcher Elektrode nicht Zeit, ihr Gleichgewichtspotential immer wieder zu erreichen, das Element liefert dann erheblich weniger Spannung, als nach seiner EMK im Ruhezustand zu erwarten wäre. Ein Katalysator, welcher die Einstellungsgeschwindigkeit der gedachten Elektrode beschleunigt, wird also auch die praktisch verfügbare Spannung eines Elements erhöhen, seine Polarisierung vermindern, als Depolarisator wirken.

Da die Stromstärke die in der Zeiteinheit gelieferte Strommenge ist, so ist die aus einem galvanischen Element zu erhaltende Stromstärke bedingt durch die Reaktionsgeschwindigkeit der im Element sich vollziehenden elektrochemischen Reaktionen. Solange als deren Geschwindigkeit nicht hinter derjenigen der Stromentnahme zurückbleibt, wird die EMK des Elementes nur die relativ kleinen, dem Logarithmus der an den Elektroden eintretenden Konzentrationsänderungen entsprechenden Einbußen erleiden. Kann aber die Reaktionsgeschwindigkeit im Element mit der Stromentnahme nicht Schritt halten, so geht an den Elektroden die Konzentration der wirksamen Stoffe immer schneller herab und damit die EMK des Elements. Um also praktisch zur Stromlieferung brauchbare galvanische Elemente zu erhalten, ist nicht nur ihre EMK möglichst hoch, ihr innerer Widerstand möglichst klein zu machen, sondern auch die Geschwindigkeit der in ihnen sich abspielenden Vorgänge möglichst groß zu machen. Für die Konstanz der Elemente ist wichtig, daß die in ihnen bei der Stromlieferung eintretenden Konzentrationsänderungen tunlichst klein sind.

¹⁾ E. MÜLLER, Zeitschr. Elektrotech. 9, 589 (1903).

²⁾ R. IHLE, a. a. O.

³⁾ R. LUTHER, Zeitschr. phys. Ch. 30, 653 (1899); 36, 386 (1901). Vgl. ferner K. SCHAU, Zeitschr. Elektroch. 7, 483 (1900).

Galvanische Elemente, Primärelemente, mit Sauerstoffelektroden.¹⁾

Ein galvanisches Element von möglichst hoher EMK wird man durch Vereinigung einer Elektrode von möglichst hohem Reduktionspotential mit einer solchen von möglichst hohem Oxydationspotential erhalten. In ersterer Hinsicht steht eine Zinkelektrode dem höchst erreichbaren Reduktionspotential ziemlich nahe, und ist bequem und verhältnismäßig billig zu erhalten, sie wird daher sehr oft als negativer Pol galvanischer Elemente benutzt. Am weitesten entfernt von ihr stehen in der Spannungsreihe starke Oxydationsmittel, zumal in ihrer Lösung. Würde man Zink gegenüber einer unangreifbaren Elektrode in einem nicht oxydierenden sauren Elektrolyten, z. B. in Schwefelsäure, anwenden, so würde die elektromotorische Betätigung einer solchen Zelle auf den Vorgang der Austreibung des Wasserstoffes durch Zink zurückführbar sein. Der frei werdende Wasserstoff würde die unangreifbare Elektrode umkleiden und brauchte in seiner dauernden Entfernung von ihr einen Arbeitsbetrag, um welchen natürlich für die Stromlieferung die EMK der Zelle vermindert erscheint. Die Wasserstoffentwicklung würde also die Elektrode polarisieren. Ist nun aber ein Oxydationsmittel an der unangreifbaren Elektrode zugegen, so erhält diese dadurch positive Ladung, daß der Sauerstoff, welchen das Oxydationsmittel auf die Elektrode gebracht hat, OH' in den Elektrolyten treibt. Diese neutralisieren hier H' , und letztere werden also jetzt nicht mehr in Wasserstoff, sondern in Wasser verwandelt, und hierbei wird nicht nur keine Arbeit verbraucht, sondern im Gegenteil Arbeit gewonnen. Da also die Anwendung des Oxydationsmittels die EMK der anfangs gedachten Kette erhöht, so bezeichnet man auch hier — offenbar in etwas anderem Sinne als es oben geschah — das Oxydationsmittel als Depolarisator.

Man hat nun Zinkelektroden mit mannigfachen Oxydationsmitteln zu praktisch nützlichen Ketten vereinigt. Deren EMK findet man sehr annähernd und einfach, wenn man das Potential des Zinks gegen eine anfangs zinkfreie, saure oder neutrale Lösung nach kurzem Arbeiten des Elements etwa $= +0,80$ Volt setzt und zu dem positiv gerechneten Potentialwerte des Depolarisators addiert.

Ein Element mit flüssigem Depolarisator ist das Grovesche Element. In ihm steht ein amalgamierter Zinkzylinder als negativer Pol in verdünnter, 8—10prozentiger Schwefelsäure. Konzentrisch in ihm befindet sich eine poröse Tonzelle, in welcher ein Platinblech als positiver Pol in starke, etwa 65—70prozentige Salpetersäure taucht.

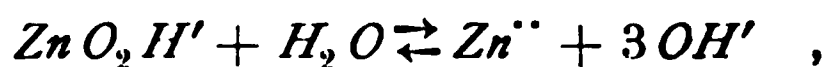
R. BUNSEN hat im Groveschen Element das teure Platin durch Kohle ersetzt, ohne daß dies an der EMK der Kette merkliche Änderungen hervorruft. Diese ist vielmehr außer durch das Zinkpotential nur durch das Oxydationspotential der Salpetersäure bestimmt. Da, wie wir oben sahen, deren elektromotorische Betätigung durch Gegenwart von etwas salpetriger Säure zu einem sehr schnell verlaufenden Vorgange gemacht wird, so vermag ein Bunsen-Element, da in ihm bei Stromabgabe salpetrige Säure entsteht, verhältnismäßig starke Ströme zu liefern, solange die Salpetersäure noch nicht allzu erheblich verbraucht ist. Batterien von Bunsen-Elementen sind daher früher viel gebraucht worden. Sie haben BUNSEN den Strom für seine berühmten elektrolytischen Arbeiten geliefert; mit Hilfe vieler Hundert solcher Elemente hat schon 1849 DESPREZ den elektrischen Lichtbogen erzeugt und seine Temperatur benutzt, um z. B. Kalk zu schmelzen und Kohlenstoff zu verflüchtigen bzw. in Graphit zu verwandeln.

Eine ähnlich hohe elektromotorische Kraft wie das Bunsen-Element besitzt das ebenfalls zuerst von BUNSEN empfohlene Chromsäureelement, in welchem eine Lösung von 10% Kaliumbichromat und 10% Schwefelsäure als Elektrolyt

¹⁾ Vgl. P. SCHOOP, Primärelemente, Halle bei W. KNAPP.

dient. Man benutzt dieses Element meist als sogenanntes Tauchelement, als Platte zwischen zwei parallel gestellten und geschalteten Kohlenelektroden gebildete Zinkelektrode läßt sich, wenn das Element außer Betrieb ist, aus Elektrolyten herausheben und über ihm befestigen und kann im Bedarfsfall ihn eingesenkt werden. Man bekommt dann unmittelbar nach der Zusammstellung des Elements eine EMK von 2 Volt und wendet dasselbe mit Vorteil dort an, wo man kurze und kräftige Stromstöße gebraucht. Seine EMK ist nämlich weniger konstant als die des Bunsen-Elements, und zwar wohl deshalb, bei ihm, wenn die Chromsäurekonzentration abnimmt, zumal an und in Kohlenelektrode, das Chromisulfat dauernd seine Konzentration steigert, während im Bunsen-Element die Reduktionsprodukte der Salpetersäure gasförmig weichen, also eine etwa konstante und stets nur geringe Konzentration annehmen. Daher „erholt“ sich auch das Chromsäureelement im Ruhezustande, wenn die Poren der Kohle wieder neue Chromsäure eingedrungen und Chromisulfat aus ihnen fort diffundiert ist.

Ein Element mit festem Depolarisator ist das Kupronelement¹⁾. In Gestalt, in welcher dieses von der Firma UMBREIT und MATTHES in Leipzig in den Handel gebracht wird, ist die folgende: Es hängen zwei ebene Zinkplatten, welche amalgamiert sind, in einem rechteckigen Glastroge, welcher 15—18prozentige Natronlauge als Elektrolyt enthält, und zwischen den Zinkplatten hängt eine durch Einpressen von Kupferpulver in ein Drahtgewebe und nachherige Oxydation der Luft erhaltene, aus Kupferoxyd bzw. einem Gemenge desselben mit Kupferoxydul bestehende Elektrode. Die Elektroden sind an einem das Element abschließenden Ebonitdeckel befestigt. Das Element arbeitet in der Weise, daß Zinkionen vom Zink in die Lösung gehen, und hier unter Bildung von Natriumzinkat $NaOZnOH$ ²⁾, d. h. von ZnO_2H' verbraucht werden. Nur insofern als es mit sehr kleinen Mengen Zinkionen im Gleichgewicht bleiben:



sind solche im Elektrolyten enthalten, an der negativen Platte herrscht also ein verhältnismäßig hohes Potential. An der Kupferoxydelektrode würden die aus dem Elektrolyten vom eindringenden Zink ausgetriebenen Kationen, die H' , geladen werden; es gelangt aber kein Wasserstoff zur Abscheidung, da das Kupferoxyd denselben oxydiert und dabei in metallisches Kupfer übergeht. Das geringe Oxydationsvermögen des Kupferoxyds läßt den Arbeitsgewinn an dieser Elektrode nicht sehr groß werden. In der Wirkung gleichbedeutend wäre es, wenn man an der Kupferoxydplatte stets in der Natronlauge gelösten Mengen Kupfer, die Cu^{++} sich entladen. Dann wäre das Kupronelement schließlich nur eine besondere Form des Daniell-Elementes, bei welchem das Diffundieren von Kupfer in die Lösung an die Zinkplatte beseitigt wäre. Praktisch wird dies nicht ohne weiteres erreicht, da die in Natronlauge übergehenden Mengen Kupferoxyd keineswegs ganz unbedeutend sind. Um die hierdurch etwa eintretenden Störungen zu vermeiden, fügt man dem Elektrolyten etwas Natriumthiosulfat hinzu, welches das Kupferoxyd nach der Elektrode oberflächlich in Schwefelkupfer verwandelt, welches in Natronlauge kaum löslich ist.

Die elektromotorische Kraft der Zelle ist anfangs etwa 1 Volt, und geht im Gebrauch bald auf 0,85 Volt herab. Man kann das Element, dessen innerer Widerstand sehr klein ist, zu ziemlich kräftiger Stromabgabe heranziehen, und zwar ver-

¹⁾ Vgl. R. LORENZ, Zeitschr. Elektroch. 4, 308 (1897).

²⁾ Nach A. HANTZSCH [Zeitschr. anorg. Ch. 30, 298 u. ff. (1902)] u. a. ist in sehr verdünnter Lösung, von z. B. 1 Grammatom Zn und 10 Mol $NaOH$ in 100 Litern, das Natriumzinkat völlig hydrolytisch gespalten und das Zinkhydrat nur noch kolloidal in Lösung, während aus stark alkalischer Lösung mit z. B. 1 Grammatom Zn und 6 Mol $NaOH$ in 1 Liter das ZnO_2Na , $3H_2O$ kristallisiert [F. FOERSTER und O. GÜNTHER, Zeitschr. Elektroch. 6, 302 (1899)].

1 qdm Oberfläche der Kupferoxydplatte bis zu 1,0 Ampere in regelmäßigem Betrieb zu liefern. Da man in der Dimensionierung der Zinkplatten unbeschränkt hängt die einem Element zu entnehmende Strommenge von der Menge in den Kupferoxydplatten vorhandener, reduzierbarer Substanz ab; diese bestimmt die Kapazität des Elementes. Dasselbe wird mit einseitig 1 qdm großer Kupferoxydplatte, für höchstens 2 Ampere, und zu 40 bis 50 Amperestunden, bis zu 8 qdm großer Platte, also für höchstens 16 Ampere, und zu 350 bis 400 Amperestunden bestellt. Die Klemmenspannung des Elements beträgt, wenn der anfänglich schnelle Abfall seiner EMK sich vollzogen hat, bis gegen Ende der Entladung bis 0,7 Volt. Es bildet eine sehr wertvolle Elektrizitätsquelle namentlich für die Laboratorien, welche keine Gelegenheit haben, Strom von Dynamomaschinen zu erhalten. Es kommt hier noch dazu, daß die im Lauf der Arbeit in poröses Kupfer umgewandelte positive Platte leicht wieder regeneriert wird, wenn man sie nach dem Abspülen einige Stunden auf 120° bis 150° an der Luft erwärmt; wird im Kupronelement also nur Zink und Alkali, und daneben — wenn man will — Luftsauerstoff als Depolarisator verbraucht.

Ein anderes Element mit festem Depolarisator ist das Leclanché-Element. Ein amalgamierter Zinkstab steht in 10prozentiger Salmiaklösung in einem Glasgefäß, in welchem eine mit einem zusammengepreßten Gemenge von Braunstein und Kohle angefüllte, eine Kohlenplatte als Elektrode führende Zelle aus porösem Material steht. Hierbei wirkt also Mangansuperoxyd als Depolarisator. Die bei der Betätigung in den Elektrolyten entsendeten OH' gelangen gegenüber NH_4^+ , entsteht dann in der Lösung das Gleichgewicht $NH_4^+ + OH' \rightleftharpoons NH_4OH$ oder $NH_3 + H_2O$. Die von der Zinkelektrode herkommenden Zn^{++} finden zwei Cl^- Ionen gegenüber vorher das von den OH' beschlagnahmte NH_4^+ sich befand; Zinkchlorid setzt sich dann mit Ammoniak ins Gleichgewicht unter Bildung gelegentlich aus der Lösung des Leclanché-Elementes kristallisiert erhaltenen Verbindung $Zn(NH_3)_2Cl_2 \rightleftharpoons ZnCl_2 + 2NH_3$.

Die elektromotorische Kraft des Elementes ist 1,4 bis 1,5 Volt. Sie erleidet, bald bei den üblichen Typen desselben auch nur eine Stromentnahme von etwa 1 Ampere für kurze Zeit stattgefunden hat, eine erhebliche Verringerung. Es liegt dies wohl daran, daß die Anordnung der Anode den an ihr entstehenden OH' nur langsam in den übrigen Elektrolyten abzudiffundieren erlaubt; und eine höhere OH' -Konzentration vermindert ja, wie oben ausgeführt, sehr erheblich das Potential von Superoxydelektroden. Aus diesem Grunde haben Leclanché-Elemente nur da Anwendung gefunden, wo ganz schwache Ströme gebraucht werden; eine wichtige Rolle spielen sie wegen der bei solcher Benutzung guten Konstanz ihrer EMK, und weil sie sehr lange gebrauchsfertig bleiben, vielfach in der elektrischen Meßtechnik.

So wertvoll nun auch in früherer Zeit die Benutzung galvanischer Elemente zur Stromerzeugung war und in besonderen Fällen noch ist, so kann sie doch überhaupt für technische Stromerzeugung in großem Maße nicht in Frage kommen. Ein galvanisches Element, welches mehr als 2,5 bis 3,0 Volt liefert, ist nur unter besonderen Umständen zu finden, und die hierfür erforderlichen Kombinationen:

Zink / Natronlauge / konzentrierte HNO_3 / Kohle

Magnesium / Magnesiumsulfat / Kobaltisulfat / Platin

sind schon, daß Elemente von solcher EMK nur ein theoretisches Interesse zur Zeit beanspruchen.

In den praktisch benutzten, oben angeführten Elementen ist es die Verunreinigung des Zinks, zum Teil mit Hilfe von Sauerstoff in recht teurer Form, welche den Strom liefert. Die elektrische Energie, welche auf solche Weise gewonnen wird, hat daher einen sehr hohen Preis, und die heutige Elektrotechnik und die technische Elektrochemie wäre niemals möglich gewesen, wenn nicht an

Stelle der durch die freie Energie teurer chemischer Elemente und Verbindungen betriebenen galvanischen Ketten die Dynamomaschine getreten wäre, welche viel billigere mechanische Energie in elektrische verwandelt. Da aber jener größten Teil gerade aus der chemischen Energie der billigen Brennstoffe gewonnen wird, würde die Sachlage eine andere werden, wenn es gelänge, die erörterte Idee des Brennstoffelementes oder des Wasserstoffelementes in einer nisch brauchbaren Gestalt zu verwirklichen¹⁾.

11. Sekundär-Elemente, Akkumulatoren.

a) Allgemeines.

Wenn zurzeit für die Stromerzeugung galvanische Elemente eine nur unbedeutende Bedeutung besitzen, so sind sie von großer Wichtigkeit geworden für die Lösung des Problems, elektrische Energie aufzuspeichern, um sie zu beliebiger Zeit und an beliebigem Ort zu verwenden. In der Tat ist die Umwandlung elektrischer Energie in chemische und deren Rückverwandlung in jene der Lösung dieses Problems gegebene Weg. Galvanische Elemente, welche für geeignet sind, nennt man Akkumulatoren oder Sekundär-Elemente, weil ihre Fähigkeit, als galvanische Elemente zu wirken, sekundär dadurch wieder erlangen, daß man ihnen Strom zuführt.

Eine galvanische Zelle wird also zum Akkumulator, wenn sie durch Wiederaufzuführung der ihr entnommenen elektrischen Energie, durch Ladung mittels dem entnommenen entgegengerichteten Stromes, wieder in ihren Anfangszustand zurückgeführt werden kann, von welchem aus sie wiederum elektrische Energie durch Entladung liefern kann usw. Je genauer abgegebene und wieder aufzuführende Energie einander gleich sind, je vollkommener „umkehrbar“ eine galvanische Zelle arbeitet und auf die Dauer bleibt, dadurch, daß sie sich während dieser Vorgänge nicht ändert, ein um so besserer Akkumulator ist.

Umkehrbar sind sehr viele galvanische Elemente. Daß man das Daniell-Element als solches sich vorstellen kann, wurde schon erwähnt; auch das Chromsäureelement erscheint, wenn durch ein Diaphragma die Zinklösung von Chromsäure getrennt wäre und in diese eine Platinelektrode tauchte, theoretisch umkehrbar. Denn bei Stromzufuhr würde, wenn man das Zink zur Kathode, Platin zur Anode machte, vom Strome dort Zink niedergeschlagen, hier Chromsulfat zu Chromsäure oxydiert werden können. Derartige Rückwandlungen sind zwar denkbar, aber in glatter, störungsfreier Form darum noch lange nicht verwirklichen. Insbesondere ist es nicht möglich, zwei leitend miteinander verbundene, etwa durch ein Tondiaphragma geschiedene Flüssigkeiten dauernd voneinander getrennt zu halten. Vermischen diese sich aber von selbst, so ist unter keinen Umständen mehr möglich, ein Element durch Zufuhr der entnommenen elektrischen Energie wieder ganz in den alten Zustand zurückzuführen.

Daher können solche Elemente, welche zwar theoretisch vollkommen umkehrbar sind, aber zweierlei Elektrolyte enthalten, niemals auch praktisch auf die Dauer als umkehrbar betätigen. Es ist vielmehr die erste an einem Akkumulator zu stellende Bedingung, daß er nur einen Elektrolyten enthält. Damit scheiden alle Elemente vom Typus des Daniellschen sowie solche flüssigen Depolarisatoren als Sekundär-Elemente aus, und es bleiben hierfür solche übrig, welche Metalle als Lösungselektroden und feste Depolarisatoren der positiven Elektrode enthalten.

¹⁾ Vgl. W. OSTWALD, Zeitschr. Elektroch. 1, 81, 122 (1894).

b) Der Kupfer-Zinksammler.

In dieser Hinsicht könnte zunächst das Kupron-Element wohl auch als Akkumulator in Frage kommen, wenn bei der Ladung das während der Entladung löste Zink bzw. reduzierte Kupfer wieder niedergeschlagen, bzw. oxydiert werden könnte. In der Tat hat man sich auch außerordentlich bemüht, nach dieser Richtung den „alkalischen Kupfer-Zink-Akkumulator“ technisch lebensfähig zu machen¹⁾, doch sind diese Versuche als gescheitert anzusehen. Die Gründe hierfür liegen darin, daß man beim Laden einerseits das Kupfer nur zu dem in Alkali praktisch unlöslichen Oxydul oxydieren darf, tatsächlich aber die Bildung kleiner Mengen von Kupferoxyd nicht auszuschließen ist. Diese führen Kupfer in Lösung, welches, an die Zinkelektrode gelangend, sich hier niederschlägt und deren Auflösung unter Wasserstoffentwicklung (vgl. S. 118) herbeiführt. Andererseits kann der Strom aus einer Zinklösung in Alkali niemals alles darin enthaltene Zink abscheiden. Je ärmer die Lösung an Zink wird, um so mehr liefert die Elektrode an der Kathode Wasserstoff. Man darf daher nicht von reiner, sondern von bereits Zinkoxyd enthaltender Alkalilauge als Elektrolyten ausgehen; aber auch dann ist die Stromausbeute an Zink keine quantitative, und es wird zur Niederschlagung einer gewissen Zinkmenge wegen der gleichzeitigen H_2 -Entwicklung mehr Strom gebraucht, als bei ihrer Auflösung gewonnen wurde, d. h. der Akkumulator hat einen zu geringen Nutzeffekt. Aber dieser wäre noch in Kauf zu nehmen, wenn nicht der Niederschlag des Zinks sehr unregelmäßig erfolgte. Bei der Entladung sinkt mit Zink angereicherte Lösung nach unten, und es löst sich Zink namentlich da, wo der Gegendruck des Zinkions am kleinsten ist, also an den oberen Teilen der Elektrode in Lösung, während es gerade an den unteren Teilen bei der Ladung abgeschieden wird. Man hat daher durch Erwärmen von unten her oder durch mechanische Bewegung der Lösung während der Ladung diese Entmischung aufzuheben gesucht, aber auch mit dieser großen Unbequemlichkeit nur einen teilweisen Erfolg erzielt. Die Störungen erwiesen sich als zu große, um das Element bei zahlreichen Entladungen und Wiederladungen lebensfähig zu erhalten.

Diese Erfahrung zeigt, daß die elektrochemischen Vorgänge in einem guten Akkumulator, wenn irgend möglich, gar keine löslichen Stoffe in den Elektrolyten mitführen sollen, sondern daß die Umwandlungsprodukte der stromliefernden, also der aktiven Masse der Elektroden, womöglich in den Elektroden verbleiben sollen. Ist dies nicht ganz zu erreichen, so soll doch möglichst wenig Substanz von den Elektroden in Lösung gehen, und die löslichen Bestandteile einer Elektrode sollen die andere nicht beeinflussen.

c) Der Bleisammler.

Ein Akkumulator, in welchem diese letzteren Bedingungen verwirklicht sind, und der hohe technische Bedeutung erlangt hat, ist der Bleisammler²⁾.

α). Theorie des Bleisammlers.

In diesem Element stehen als negative Elektroden Platten, welche auf einem massiven Gerüst aus Blei eine Schicht feinverteilten schwammigen Bleis tragen. Gegenüber als positive Elektroden benutzt man Platten, bei welchen auf

¹⁾ Zahlreiche Patente, insbesondere von ENTZ, PHILIPPS, WADDELL.

²⁾ K. ELBS, Die Akkumulatoren, 3. Aufl. Leipzig 1901, bei JOH. AMB. BARTH. C. HEIM, Die Akkumulatoren für stationäre elektrische Anlagen, 3. Aufl., Leipzig 1899, bei O. LEINER. E. SIEG, Die Akkumulatoren, Handb. d. Elektrotechnik III, 2, Leipzig 1901, bei HIRZEL. P. SCHOOP, Sekundärelemente, Halle, bei W. KNAPP. J. ZACHARIAS, Akkumulatoren, Anfertigung, Verwendung und Betrieb, 2. Aufl., Jena 1901, bei COSTENOBLE. F. DOLEZALEK, Die Theorie des Bleiakкумуляtors, Halle, 1901, bei W. KNAPP; ferner Handbuch der angewandten physikal. Chemie: F. DOLEZALEK, Akkumulatoren.

einem Bleigerüst eine poröse Schicht von Bleisuperoxyd angebracht ist. derartige Elektroden hergestellt werden, soll weiter unten dargetan werden. Elektrolyt, in welchen sie eintauchen, dient Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,14 bis 1,17, d. h. etwa $4-n-H_2SO_4$.

Die stromliefernden Vorgänge in einem so hergerichteten Bleisamm sind die folgenden: An der negativen Elektrode folgt das fein verteilte Blei leicht seiner Neigung, $Pb^{..}$ zu liefern. Dies trifft im Elektrolyten mit $SO_4^{..}$ zusammen, mit dem es in das Gleichgewicht zu undissoziiertem Bleisulfat $Pb^{..} + SO_4^{..} \rightleftharpoons PbSO_4$. Da nun aber das Bleisulfat ein sehr schwer lösliches Salz ist, kann auch nur eine sehr geringe Konzentration von $Pb^{..}$ in der Lösung vorhanden bleiben. Der allergrößte Teil des entstandenen $Pb^{..}$ wird alsbald in der Gestalt von festem Bleisulfat auf und zwischen dem noch unangegriffenen Bleisuperoxyd niedergeschlagen. Die negative Elektrode verwandelt so ihren Bleischwamm bei der Entladung allmählich in festes Bleisulfat.

An der positiven Platte geht, ähnlich wie es oben (S. 132) für Mangansuperoxyd dargetan wurde, Bleisuperoxyd so lange in die Lösung, bis hier der Betrag des Löslichkeitsproduktes $c_{Pb^{...}} \times (c_{OH'})^4 = \text{konst.}$ erreicht ist. Wenn auch in Wasser Bleisuperoxyd kaum merklich löslich ist, so können doch durch die sehr erhebliche Verminderung von $c_{OH'}$ in der Akkumulatorensäure ganz beträchtliche Mengen von vierwertigem Blei in diese übergehen.

Da sie hier mit $SO_4^{..}$ zusammentreffen, so werden sie auch mit dem und dem zugehörigen undissoziiertem Salz in das Gleichgewicht treten: $Pb^{...} + 2SO_4^{..} \rightleftharpoons Pb(SO_4)_2$. Das Plumbisulfat haben K. ELBS und F. FISCHER¹⁾ bei der Elektrolyse kalter Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,7—1,8 an Bleianode dargestellt. In Berührung mit verdünnterer Schwefelsäure unterliegt dieses Salz erheblichem Maße der vom Wasser bewirkten Spaltung in freie Säure und Bleisuperoxyd: $Pb(SO_4)_2 + 4H_2O \rightleftharpoons Pb(OH)_4 + 2H_2SO_4$, d. h. es scheitert die Lösung von Bleisuperoxyd ab, bis die Lösung nach ihrer H^+ -Konzentration damit gesättigt ist.

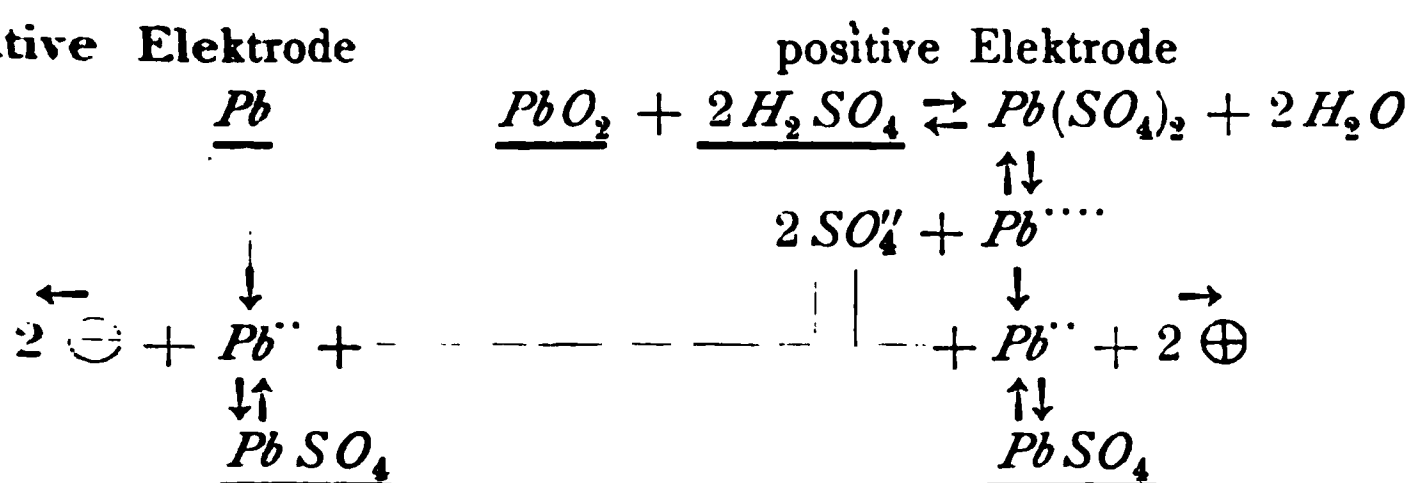
Ebensogut wie man sagt, Bleisuperoxyd geht so weit in Lösung, als es die herrschende Schwefelsäurekonzentration erlaubt, könnte man also auch die Auffassung aussprechen, daß Bleisuperoxyd sich in Schwefelsäure zu Plumbisulfat auflöst, und dessen Konzentration dabei steigt, soweit es die Säurekonzentration erlaubt. Worauf es ankommt, ist allein der Umstand, daß das Bleisuperoxyd mit der Lösung dasselbe berührenden Schwefelsäure sich ins Gleichgewicht setzt und diese durch eine gewisse Konzentration von $Pb^{...}$ aufnimmt. Der in gewöhnlicher Akkumulatorensäure hierfür mögliche Betrag ist kein ganz geringer; er wurde von ELBS²⁾ für Säure vom spezifischen Gewicht 1,140 bei 20° als 0,6 g $Pb(SO_4)_2$ in 1 Liter entsprechend gefunden.

Die $Pb^{...}$ haben nun die Neigung, unter Abgabe zweier positiven Ladungen in $Pb^{..}$ überzugehen, und folgen diesem Streben, sobald jene Ladungen in einen äußeren Schließungskreis abfließen können, die Entladung also von statten geht. Dadurch entstehen wieder $Pb^{..}$ und geben mit $SO_4^{..}$ ebenfalls $PbSO_4$, welches ähnlich wie an der negativen Elektrode, sich auch hier alsbald in den Poren des Bleisuperoxyds niederschlägt. Die zweite SO_4 -Gruppe des Plumbisulfats bleibt als $SO_4^{..}$ in der Lösung; da an der Kathode 1 $PbSO_4$ aus den $SO_4^{..}$ von 1 H_2SO_4 entsteht, gleichzeitig mit 1 $PbSO_4$ an der Anode, so treten die dort von H_2SO_4 verlassenen $2H^+$ mit dem an der Anode übrig gebliebenen $SO_4^{..}$ im Elektrolyten zusammen, wodurch dessen elektrisch neutraler Zustand gewahrt bleibt. Da also ganz genommen die beiden SO_4 des Plumbisulfats auf dem Wege der Neutralisation von Schwefelsäure durch Bleisuperoxyd in das Bleisulfat gelangen, während der Entladung des Akkumulators Schwefelsäure aus dem Elektrolyten an der aktiven Masse der Elektroden gebunden.

¹⁾ Zeitschr. Elektroch. 7, 343 (1900).

²⁾ Zeitschr. Elektroch. 9, 267 (1903).

eben geschilderten Vorgänge können durch folgendes Schema wieder-
werden:



für den Akkumulator, nachdem infolge von Stromabgabe eine gewisse Bleisulfat in seinen Elektroden niedergeschlagen ist, wieder geladen, d. h. in der Richtung, welche der des Entladestroms entgegengesetzt ist, Strom fließt, also sein positiver Pol mit dem positiven einer geeigneten Stromquelle (höherer EMK) verbunden, und sein negativer mit deren negativem, so tritt Umkehrung jener Vorgänge ein. An und in der negativen Elektrode befindet sich eine gesättigte, wenn auch sehr verdünnte Bleisulfatlösung. Ihre Kationen werden entladen zu metallischem Blei, und aus dem in der Elektrode äußerst geringen Niederschlage von Bleisulfat sättigt sich die Lösung immer sofort mit diesem Salze. Die frei werdenden $SO_4^{..}$ wandern mit dem am Blei fließenden negativen Strom nach der Superoxydelektrode zu.

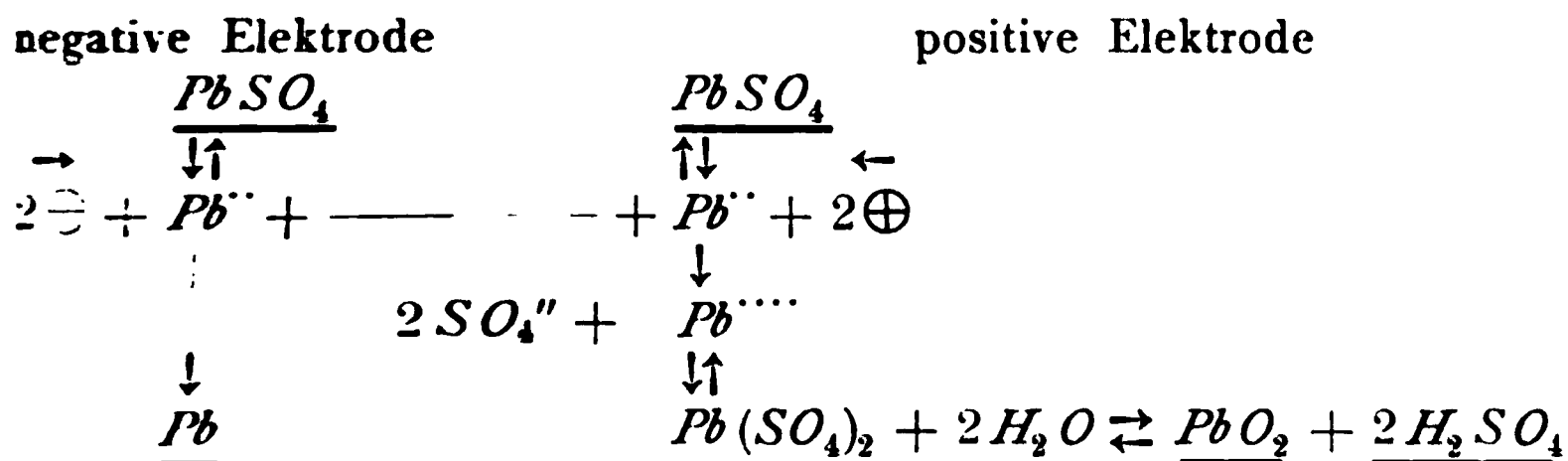
An dieser führt der Strom die aus dem Bleisulfat stammenden $Pb^{..}$ in $Pb^{....}$.

Die Konzentration des vierwertigen Bleis wird in der Umgebung der Anode rasch wachsen, bis die hier vorhandene Säure mit Bleidisulfat gesättigt ist. Wenn sie darüber hinaussteigen, so enthielte die Säure mehr Bleidisulfat als mit

Wassergehalt verträglich wäre; dieses müßte also alsbald zerfallen unter Bildung von Bleisuperoxyd. Es wird also der ladende Strom an der Anode, wo er hier die Lösung mit $Pb^{....}$ gesättigt hat, Bleisuperoxyd niederschlagen. Dem vorher vorhandenen Bleisulfat bleibt aber $SO_4^{..}$ in der Lösung. Beim

Umladen von $Pb(OH)_2$ bzw. PbO_2 werden $4H^+$ des Wassers von ihren OH^- abgespalten, sie geben mit jenem, sowie dem von der Kathode zuwandernden $SO_4^{..}$ Schwefelsäure, und damit ist der vor der Entladung im Sammler vorhandene Zustand vollkommen wiederhergestellt: An der negativen Elektrode ist das Blei, an der positiven das Bleisuperoxyd zurückgebildet, und die beiden dem Elektrolyten entzogenen auf je ein verschwindendes Pb und PbO_2 entzogenen Molekeln Schwefelsäure hat er wieder erhalten.

Die Vorgänge bei der Ladung können durch folgendes Schema wieder-
geben werden:

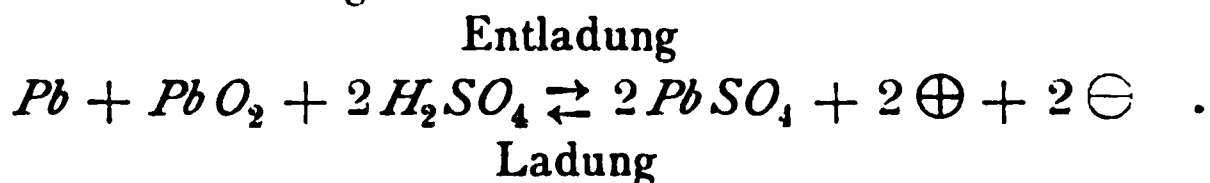


hier wiedergegebene Auffassung¹⁾, welche sich sehr nahe an die von LE BLANC²⁾ aufgestellte anlehnt, entspricht dem gesamten tatsächlichen Verhalten des Bleisammlers.

¹⁾ Andere Auffassungen s. C. LIEBENOW, Zeitschr. Elektroch. 2, 420 und 653 (1895); ebenda 2, 495 (1895). Vgl. auch die Diskussion zwischen K. ELBS und W. NERNST, Zeitschr. Elektroch. 3, 70 (1896); sowie ebenda 6, 46 u. ff. (1899).

²⁾ Lehrbuch der Elektroch., 1. Aufl. (1896) 2. Anhang; vgl. auch Zeitschr. Elektroch. 6, 48 OSTWALD, ebenda, S. 51.

Man kann die Summe aller hier erörterten chemischen Einzelvorgänge zusammenfassen in die Gleichung:



Dieser Prozeß liefert im Akkumulator, welcher mit Schwefelsäure von spezifischem Gewicht 1,17 beschickt ist, eine Spannung von 2,0 Volt. Man kann den gleichen Vorgang auch im Kalorimeter verlaufen lassen, wobei man freilich exakte Resultate zu erhalten, mit viel verdünnterer Schwefelsäure arbeitet. Man findet dann die Wärmetönung obigen Vorganges zu 87000 cal. Der Akkumulator hat nun den großen Vorzug, in seiner elektromotorischen Kraft von der Temperatur nur sehr wenig abhängig zu sein, sein Temperaturkoeffizient ist von der Größenordnung 10^{-6} Volt für 1° .¹⁾ Für ein derartiges Element dürfen wir die EMK nach der Thomsonschen Regel aus der Wärmetönung des sich in abspielenden Vorganges berechnen, und diese ergibt hier die Spannung 1,885 Volt, während der Versuch für einen Akkumulator, welcher mit der bei obiger thermo-chemischen Messung benutzten, sehr verdünnten Schwefelsäure gefüllt, eine EMK von 1,900 Volt ergibt. Damit ist eine wichtige Bestätigung erbracht, daß in der Tat der durch obige Gleichung wiedergegebene Gesamtvorgang die Quelle der elektromotorischen Kraft des Akkumulators ist.

Aus den oben gegebenen Darstellungen folgt, daß während der Entladung Schwefelsäure verbraucht wird, ihr spezifisches Gewicht also sinken muß, während der Ladung dagegen das Umgekehrte stattfindet. Man hat daher, indem man auf eine bestimmte Menge aktiver Masse stets das gleiche Volumen Schwefelsäure benutzt, das Aräometer angewendet, um den jeweiligen Grad der Ladung bzw. Entladung zu erkennen.

Andererseits ergibt sich aber aus dem Umstande, daß der Akkumulator in seinem Arbeiten Schwefelsäure verbraucht, die Forderung, daß die Menge Schwefelsäure, mit der er beschickt wird, nicht unter ein gewisses Minimum herabgehen darf, damit auch im entladenen Element noch gut leitende Säure vorhanden ist. Man braucht daher auf 1 Amp/Std. Kapazität mindestens 25 ccm Akkumulatorensäure, meistens aber erheblich mehr.

Weiter ergeben sich aus der Theorie wichtige Folgerungen für die Abhängigkeit der EMK des Akkumulators von der Säurekonzentration. Für diese hat F. STREINTZ empirisch die Beziehung:

$$EMK = 1,850 + 0,917 (S - S_0)$$

entwickelt¹⁾, worin S das spezifische Gewicht der Säure, S_0 das des Wassers bei gleicher Temperatur bedeutet. Die elektromotorische Kraft des Akkumulators steigt also mit zunehmender Säurekonzentration, und zwar sind beide Elektrodenpotentiale im gleichen Sinne, wenn auch nicht in gleichem Maße, hieran beteiligt. Man sieht, daß dies der Fall sein muß, denn für das Bleisulfat beträgt das Löslichkeitsprodukt $c_{Pb^{2+}} \times c_{SO_4^{2-}} = \text{konst.}$, d. h. je größer die Konzentration wässriger Schwefelsäure ist²⁾, um so kleiner muß in ihr die der Blei-Ionen, um so höher also das Potential sein. Andererseits ist das Potential des Bleisuperoxyds gegeben (S. 11) durch die Formel:

$$-\varepsilon = \frac{0,0002 T}{2} \log \frac{K (c_{H^+})^4}{c_{Pb^{2+}}}$$

hängt also stark von der H^+ -Konzentration ab und wird, wenn die Säurekonzentration

¹⁾ F. STREINTZ, Wied. Ann. 46, 499 (1892). F. DOLEZALEK, Zeitschr. Elektroch. 6, 517 (1902).

²⁾ S. a. F. DOLEZALEK. Zeitschr. Elektroch. 5, 533 (1899).

³⁾ Dies gilt nur für Säurelösungen in denen das Wasser überwiegt. Die Tatsache, daß konzentrierter Schwefelsäure Bleisulfat löslicher ist, als in verdünnter wässriger Säure, hat hier nichts zu tun, da die reine Schwefelsäure für Bleisulfat ein eigenes Lösungsvermögen aufweist.

ber wird, steigen müssen, und zwar offenbar erheblicher als das Potentialplatte.

Das Verhalten der Spannung eines arbeitenden Akkumulators verfolgt man sich durch Messung der Klemmenspannung mittels des Voltmeters. Diese wir oben (S. 8 u. 70) sahen, während der Entladung $= E - JW$, während Ladung $= E + JW$, wo E die EMK des Elements, bzw. die Gegenspannung Ladung, J die Entlade- bzw. Ladestromstärke und W den inneren Widerstand des Akkumulators bedeutet. Da ja Bleisuperoxyd gut leitet, und ferner die prozentige Schwefelsäure, wie sie im Akkumulator vorliegt, ein ausgezeichnetes Leiter ist, gelingt es, durch Verminderung der Elektrodenentfernung und durch Vergrößerung von deren Oberfläche, den inneren Widerstand (dessen Betrag während der Entladung ein wenig zunimmt¹⁾ bei den für größere Stromstärken benötigten Zellen auf etwa 0,01 bis 0,0001 Ohm zu vermindern. Es muß daher JW klein sein, soll zwischen den Werten von W und der Klemmenspannung ein erheblicher Unterschied bestehen, bei mäßigen Stromstärken wird dieser Unterschied so gering, daß in erster Annäherung die Werte der EMK oder der beim Laden vorliegenden Gegenspannung mittels der Klemmenspannung gemessen werden können.

Man kann nun, wie gezeigt, während der Entladung des Akkumulators die Konzentration der Schwefelsäure abnimmt und während der Ladung ansteigt, und da die EMK von der Säurekonzentration abhängt, so sinken während der Entladung die Klemmspannungen und steigen während der Ladung wieder an.

Der Verlauf beider Kurven wird bei Benutzung eines Akkumulators mit hoher Stromstärke genau im Verlauf der Klemmspannung zum Ausdruck kommen.

Ladet man einen Akkumulator mit konstanter Stromstärke, so verläuft die Klemmspannung im Sinne der Kurve A in nebenstehender Zeichnung (Fig. 47), in welcher die Klemmspannung als Ordinate, die entnommene Strommenge in Stunden als Abszisse eingetragen sind. Ladet man nach einer bestimmten Entnahme den Akkumulator wieder mit derselben Stromstärke, so sollte man die Umkehrbarkeit des Akkumulators schließen, daß nun die Klemmspannung sich annähert der Entladekurve zurückverläuft, und die Ladekurve nur um den Betrag von $2JW$ über jener läge. Tatsächlich verläuft, wenn wir in der Zeichnung für die Ladung die Strommenge von rechts nach links zählen, die Spannungskurve derjenigen der Entladung annähernd parallel (Kurve B in Fig. 47), aber die Entfernung beider ist sehr viel größer als nach dem inneren Widerstand und der Stromstärke zu erwarten wäre. Letztere betrug bei der Kurve A und B stets 1 Ampere. Um dem Abstand beider Kurven von etwa 0,3 Volt zu entsprechen, müßte $W = 0,15$ Ohm sein, während tatsächlich etwa nur $1/10$ dieses Betrages vorliegt. Der Grund dieser Abweichung liegt folgendermaßen: Die die Elektroden des Akkumulators bedeckenden strom-

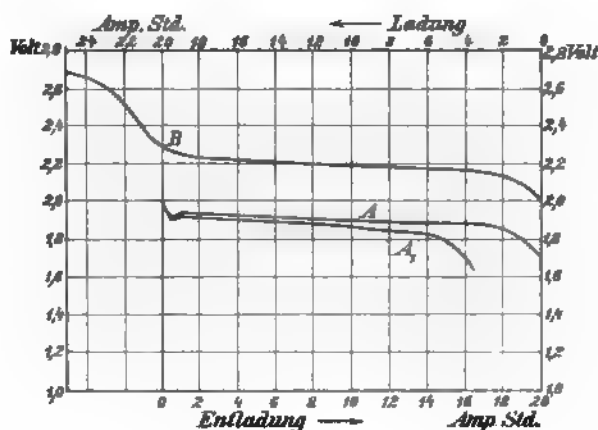


Fig. 47.

bestandenen als Abszisse eingetragen sind. Ladet man nach einer bestimmten Entnahme den Akkumulator wieder mit derselben Stromstärke, so sollte man die Umkehrbarkeit des Akkumulators schließen, daß nun die Klemmspannung sich annähert der Entladekurve zurückverläuft, und die Ladekurve nur um den Betrag von $2JW$ über jener läge. Tatsächlich verläuft, wenn wir in der Zeichnung für die Ladung die Strommenge von rechts nach links zählen, die Spannungskurve derjenigen der Entladung annähernd parallel (Kurve B in Fig. 47), aber die Entfernung beider ist sehr viel größer als nach dem inneren Widerstand und der Stromstärke zu erwarten wäre. Letztere betrug bei der Kurve A und B stets 1 Ampere. Um dem Abstand beider Kurven von etwa 0,3 Volt zu entsprechen, müßte $W = 0,15$ Ohm sein, während tatsächlich etwa nur $1/10$ dieses Betrages vorliegt. Der Grund dieser Abweichung liegt folgendermaßen: Die die Elektroden des Akkumulators bedeckenden strom-

E. HAAGN, Zeitschr. Elektroch. 3, 470 (1897); F. DOLEZALEK und R. GAHL, ebenda 1, 437 (1901).

liefernden Massen sind porös und die Konzentrationsänderungen der Schwefelsäure vollziehen sich in der die Poren erfüllenden Säure, sie werden also in den positiven Elektroden stärker sein, als den durch das Aräometer angezeigten Änderungen des spezifischen Gewichtes des gesamten Elektrolyten entspricht, da der Unterschied gleich der zwischen dem Poreninhalt und der äußeren Säure entstandenen Konzentrationsunterschiede nur durch Diffusion, also nur sehr langsam, erfolgen kann. Es wird daher die EMK eines in der Entladung begriffenen Akkumulators kleiner sein, als man nach der jeweiligen Konzentration der äußeren Schwefelsäure erwarten sollte, und ebenso während der Ladung höher liegen, als es der Zunahme der Konzentration der äußeren Schwefelsäure entspricht. Diese Unterschiede werden um so mehr hervortreten, je schneller in einer gegebenen Masse der aktiven Massen Schwefelsäure verbraucht oder erzeugt wird, je höher die Stromdichte ist, mit welcher Entladung oder Ladung vor sich gehen. Bei den gewöhnlich benutzten Stromdichten von 0,005 bis 0,010 Amp/qcm liegt die Klemmenspannung während des größten Teils der Entladung bei 1,94 bis 1,88 Volt, der Ladung bei 2,1 bis 2,2 Volt. Bei fast unendlich kleiner Stromstärke würde dagegen der Akkumulator sich streng umkehrbar betätigen, während er bei den im praktischen Gebrauch erforderlichen Stromstärken dies nicht tun kann.

Die Strommenge, also die Amperestunden, welche ein Bleisammler aufnehmen und zu liefern vermag, seine Kapazität, hängt ab von der Menge der für die stromliefernden Vorgänge befähigten aktiven Masse. Da für jene Gegenwart von Schwefelsäure notwendig ist, so wird die Bedingung zur genannten Befähigung der aktiven Masse darin liegen, daß diese auch mit Schwefelsäure in Berührung kommt.

Da nun, zumal an tieferliegenden Teilen der aktiven Masse, während der Entladung schwer eine genügende Nachlieferung der verbrauchten Schwefelsäure erfolgen kann, werden stets nicht unerhebliche Teile des Bleischwammes bei Bleisuperoxyds für die Kapazität außer Betracht bleiben¹⁾. Je schneller also die Schwefelsäure durch hohe Entladestromdichte im Innern der Masse verbraucht wird, um so mehr wird aktive Masse von nachdiffundierender Säure unzureichend bleiben, um so kleiner wird die Kapazität erscheinen²⁾. Daher werden für jeden Akkumulator von den liefernden Firmen verschiedene Kapazitäten für verschiedene Entladezeiten, d. h. also verschiedene Entladestromstärken angegeben. Einige Beispiele mögen dies erläutern.

Für einen Akkumulator mit gepasteter Superoxydelektrode (s. u.) ist z. B.

für die Entladezeit	. . .	3	5	7	10	Stunden,
d. h. für die Stromstärke		12	8	6	4,8	Ampere,
die Kapazität	36	40	42	48	Amp/Std.

Für einen Akkumulator mit Großoberflächenanoden (s. u.) ist z. B.

für die Entladezeit	. .	1	2	Stunden,
d. h. für die Stromstärke		37	22	Ampere,
die Kapazität	37	44	Amp/Std.

Bei höherer Stromstärke wird also die Entladungsspannungskurve eher nach unten biegen als bei niedriger Stromstärke; in Figur 47 bezieht sich A_1 auf eine doppelt so große Stromstärke als A .

Im Falle, daß ein Akkumulator bei größerer Stromstärke nicht seine volle Kapazität entfaltet hat, kann er sich „erholen“, d. h. nach einiger Ruhe wieder Schwefelsäure an die noch unbenutzten inneren Teile der aktiven Masse herandiffundiert, und diese kann nun, zumal mit kleinerer Stromstärke, noch weiter Entladestrom liefern.

Der Akkumulator ist für eine gegebene Stromstärke als völlig entladen anzusehen, wenn er etwa 10 % seiner anfänglichen Entladespannung verloren hat.

¹⁾ Vgl. F. DOLEZALEK, Wied. Ann. 65, 894 (1898).

²⁾ Vgl. C. LIEBENOW, Zeitschr. Elektroch. 3, 71 (1896).

beginnt die Spannung sehr schnell abzufallen, ein Zeichen, daß aktive Masse nur noch in sehr kleiner Menge an den von der Schwefelsäure genügend getränkten Stellen der Elektroden zur Verfügung steht. Ein, namentlich häufiges Gehen über diesen Punkt hinaus ist für den Akkumulator bedenklich, weil es keine gute Wirksamkeit wichtig ist, daß das in seinen Elektroden abgelagerte, leitende Bleisulfat nach allen Richtungen noch von feinen Adern leitender aktiver Masse durchzogen bleibt.

Läßt man einen so weit entladenen Akkumulator längere Zeit in diesem Zustand stehen, so geht allmählich das vorher feinpulverige Bleisulfat in Krusten aus Kristalle über, welche nun auch die noch vorhandene aktive Masse umschließen und von der Schwefelsäure abschließen. In solchen Fällen bietet der Akkumulator bei beginnender Ladung oft einen sehr erheblichen Widerstand, der durchbrochen werden muß, ehe normale Ladungsbedingungen eintreten. Man beginnt die Ladung daher stets möglichst bald nach vollendeter Entladung.

Würde die Ladung mit einer Stromausbeute von 100 % durchweg verlaufen, würde es genügen, gerade genau die vorher entnommene Strommenge dem Akkumulator wieder zuzuführen, um ihm diese genau wieder entziehen zu können usw. Obwohl nun allerdings während des weitaus größten Teiles der Ladung die Ladung ganz ohne Nebenreaktionen verläuft, so beginnt doch im letzten Stadium, wenn das Bleisulfat nicht mehr ausreicht, um dauernd genügende Pb^{++} -Konzentration an den Elektroden aufrecht zu erhalten, Gasentwicklung an beiden Elektroden einzusetzen, indem jetzt nicht mehr allein Bleisulfat, sondern auch Schwefelsäure elektrolysiert wird. Man muß daher, um das bei der Entladung entstandene Bleisulfat völlig wieder in aktive Masse zu verwandeln, stets etwas mehr Strom dem Akkumulator zuführen, als man ihm entnommen hat. Man rechnet, daß man bis 96 % der beim Laden aufgewendeten Strommenge wiedergewinnt, soviel also der Nutzeffekt in bezug auf Strommenge, d. h. Amperestunden, beträgt.

Um im letzten Stadium der Ladung an den Elektroden Wasserstoff und Sauerstoff zu entwickeln, bedarf es noch besonderer Arbeit. Daher steigt jetzt, wie in der obigen Figur die Ladekurve *B* anzeigt, die Ladespannung schnell an auf 2,5 bis 2,7 Volt, einen Wert, auf dem sie verharren würde, wenn man den geladenen Akkumulator lange weiter lüde.

Vergleicht man die von der Ladekurve und den zugehörigen Koordinaten begrenzte Fläche mit der von der Entladekurve abgeschlossenen, so ergibt das Verhältnis beider Flächen den Nutzeffekt des Akkumulators in bezug auf Spannung, bzw., wenn die Abszissen Amperestunden bedeuten, in bezug auf Energie. Letzterer Nutzeffekt beträgt bei normalem Betriebe des Akkumulators etwa 78 bis 82 %. Aus dem oben Gesagten erhellt aber, daß eine Steigerung dieses Betrages kaum angängig ist, da der Verlust wesentlich durch die poröse Struktur der aktiven Masse bedingt ist, und diese kaum in anderem Zustande zu verwenden sein dürfte.

Außer auf günstigen Nutzeffekt hat man beim Akkumulator darauf zu sehen, daß er eine ihm anvertraute Ladung möglichst lange unverändert behält. Um alle unbeabsichtigten Entladungen durch Neben- und Erdschlüsse zu vermeiden, stellt man ihn gut isoliert auf. Aber auch, wenn dieser Bedingung bestens entsprochen ist, verliert der geladene Akkumulator langsam seine Kapazität, so daß z. B. ein nach vorausgegangener Ladung wochenlang unbenutzt geliebener Akkumulator vor dem Gebrauch einer neuen Ladung bedarf. Der Grund hierfür liegt darin, daß Bleischwamm von selbst schon aus Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt und dabei in Bleisulfat übergeht, eine negative Platte also dadurch sich selbst entlädt, ohne Strom abzugeben. Dieser Vorgang kann sehr befördert werden, wenn die Schwefelsäure durch Metalle, welche elektro-negativer als Blei sind, wie Arsen, Kupfer, Gold, Platin, und auf diesem als Schwammteilchen niedergeschlagen werden, verunreinigt ist. Deshalb darf

neue Akkumulatorensäure keine Spur eines Niederschlages mit Schwefelwasserstoff geben.

Auch die positive Platte vermag sich selbst zu entladen; denn sie enthält stets kleine Mengen von Pb^{+++} in den Elektrolyten¹⁾, welche an das Blei der negativen Platte diffundierend, hier im Sinne der Gleichung $Pb^{+++} + 2 SO_4^{--} = 2 Pb^{++} + 2 SO_4^{--}$ verbraucht werden und so eine dauernde Nachlieferung, d. h. Verbrauch von Bleisuperoxyd an der Anode, bedingen. Ganz ähnlich ist folgendes im ruhenden Akkumulator die Kapazität der positiven Platte vermindern. Diese enthält stets metallisches Blei als Kern. Es kann nun nicht fehlen, daß dieses neben Bleisuperoxyd stellenweise gegen Schwefelsäure bloßliegt. Da es handelt sich an solchen Stellen um in sich kurz geschlossene kleine Akkumulatoren, in welchen beide Teile in Bleisulfat übergehen. So vergrößert sich freilich die für spätere Ladungen in Betracht kommende aktive Masse der positiven Platte, aber zunächst vermindert sich die für die Stromabgabe des Akkumulators maßgebende Menge von Bleisuperoxyd. Dieser Prozeß wird durch einen kleinen Gehalt der Schwefelsäure an Salpetersäure oder an Salzsäure befördert, deshalb dürfen auch diese nicht anwesend sein. Wenn also Selbstentladungen des Bleisammlers nie ganz ausbleiben, so liegt dies daran, daß die Forderung, nach welcher die beiden aktiven Massen im Elektrolyten sich nicht von selbst lösen sollen, auch für reinste Schwefelsäure doch nur annähernd erfüllt ist.

Bezüglich der Reinheit der Akkumulatorensäure wird neben den schon erwähnten Forderungen noch verlangt, daß sie niemals so viel Eisen enthalten darf, daß dieses Metall durch Ammoniak nachweisbar wäre, d. h. nicht über 0,008% Eisen²⁾. Bei Anwesenheit von Eisen im Elektrolyten wird nämlich bei der Ladung an der Anode Strom zur Bildung von Fe^{+++} aus Fe^{++} , an der Kathode zum umgekehrten Vorgange verbraucht. Da diese sich gegenseitig rückgängig machenden Vorgänge unausgesetzt stattfinden, können schon kleine, über das angegebenen Mindestmaß liegende Eisenmengen so viel Strom von der Bildung von Pb und PbO_2 ablenken, daß diese Stromverluste sehr merklich werden. Ähnlich liegt es mit anderen, in mehreren Oxydationsstufen auftretenden Metallen wie z. B. Mangan³⁾.

Eine teilweise Selbstentladung der Platten kann endlich auch eintreten, wenn sie mit ihrem unteren Teil in konzentriertere Schwefelsäure tauchen als mit ihrem oberen. In diesem Falle stellt ja jede Elektrode eine in sich kurz geschlossene Konzentrationskette vor, durch deren Entladung etwa eine Superoxydplatte in ihrem unteren Teile in $PbSO_4$ überginge, während am oberen Ende etwa vorhandenes $PbSO_4$ in $Pb(SO_4)_2$ bzw. PbO_2 überginge; durch solche Vorgänge würde die Verteilung der aktiven Masse über die Elektrode ungleichförmig. Wenn nun bei der Ladung eines Akkumulators schwere Lauge an den Platten nach unten sinkt, und bei der Entladung leichte Lösung nach oben steigt, kann eine Entmischung der gedachten Art im Laufe des Gebrauches des Akkumulators eintreten. Man begegnet diesem Übelstande dadurch, daß man von Zeit zu Zeit eine Batterie kräftig überladet. Die starke Gasentwicklung mischt dann den Elektrolyten gründlich durch.

Auf der anderen Seite hat dieses Verfahren den Zweck, die bei langem Gebrauch des Akkumulators leicht in der aktiven Masse etwa zurückgebliebenen kleinen Mengen von Bleisulfat zu beseitigen, deren allmähliche Anhäufung da sein könnte, daß schwer angreifbares Bleisulfat im Innern der Platten inaktive Masse abschließt, die Kapazität solcher „sulfatierten“ Platten also vermindert ist.

¹⁾ K. ELBS fand (a. a. O.), daß im ruhenden Akkumulator 0,17 g Bleidisulfat im Liter vorhanden waren.

²⁾ K. ELBS, Zeitschr. Elektroch. 7, 261 (1900).

³⁾ G. v. KNORRE, Zeitschr. Elektroch. 3, 362 (1896).

β) Technische Herstellung des Bleisammlers.

Einen Bleisammler hat zuerst der Franzose GASTON PLANTÉ hergestellt. Als er nach langer, mühevoller Arbeit zeigte er, daß zwei einander gegenüber in verdünnter Schwefelsäure eintauchende Bleibleche durch einen häufig in seiner Richtung wechselnden elektrischen Strom sich allmählich mit einer reichlichen, leicht schwammigen bzw. leicht in Bleisuperoxyd übergehenden Bleis überziehen lassen und dann gestatteten, größere Elektrizitätsmengen auf ihnen aufzuspeichern. In diesem Verfahren wird das Bleiblech, welches die Anode bildet, zunächst mit einer dünnen Schicht von Bleisuperoxyd überzogen. Wird dann durch Wenig des Stromes, während inzwischen das andere Bleiblech einen Superoxyd-Entzug erhält, das PbO_2 des ersten zu Blei reduziert, so ist die Oberfläche ein wenig gelockert und kann, wieder vom positiven Strom getroffen, nunmehr etwas Bleisuperoxyd bilden als vorher usw., bis schließlich die Auflockerung beider Bleibleche so weit fortgeschritten ist, daß sie die für eine erhebliche Kapazität erforderliche Menge aktiver Masse, d. h. leicht und schnell reagierenden Bleis bzw. Bleisuperoxyds besitzen.

Dieses Verfahren war viel zu zeitraubend, um technisch anwendbar zu sein. Die hohe praktische Bedeutung entfaltete der Bleisammler erst, als einerseits FAURE, andererseits VOLCKMAR zu etwa gleicher Zeit die Herstellung der gestützten Masseplatte erfanden. Das hierdurch gegebene Verfahren beruht darauf, daß ein Gemenge von Bleioxyd oder Mennige mit Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,1 bis 1,2 (FAURE) oder ein solches von feinem Bleistaub und Schwefelsäure (VOLCKMAR) unter Bildung von Bleisulfat zu einem Zement erhärtet wird. Dieser auf einer zu seiner Festhaltung geeignet gestalteten, geriefen oder mit Gitterwerk versehenen massiven Bleiplatte erzeugt, und werden solche Platten in verdünnter Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,1 bis 1,2 einander gegenübergehängt und dem elektrolysierenden Strom ausgesetzt, so wird auf der vom negativen Strom getroffenen das Bleisulfat zu Bleischwamm, auf der entgegengesetzten zu Bleisuperoxyd „formiert“.

Auf dieser Grundlage hat sich eine mächtige Industrie entwickelt, welcher es auch allmählich gelungen ist, die große Vorsicht, mit denen die älteren gestützten Sammler zu behandeln waren, auf ein bequemes Maß herabzusetzen, und die mancherlei Schwierigkeiten zu überwinden, welche beim Gebrauch des Sammlers seine Herstellungsweise anfangs mit sich brachte.

Diese Schwierigkeiten bestanden insbesondere darin, daß die auf dem massiven Bleikern- oder dem „Masseträger“ aufgestrichene Paste mit ihrer Unterlage nicht dauernd in genügend festem Zusammenhang blieb. Der Übergang von Bleisulfat in Blei bzw. Bleisuperoxyd bedingt ja notwendigerweise Änderungen in der Raumerfüllung der Masse und zwar in beiden Fällen deren Ausdehnung. Hierdurch kann sich ihr innerer Zusammenhalt sowie der mit dem Träger lockern und zwar um so eher, je schneller und je weniger gleichmäßig die Volumenänderung sich vollzieht.

Ist aber solche Lockerung einmal in erheblichem Maße eingetreten, so gelangen größere Teile der aktiven Masse außer Kontakt mit der Stromzuführung, der Rest muß nun beim Laden oder Entladen die dem Akkumulator zuzuführende oder ihm zu entnehmende Strommenge aufnehmen bzw. abgeben; die Volumenänderungen in der aktiven Masse vollziehen sich immer schneller und ihr Zerfall schreitet rasch weiter. Die abfallenden Teile können nun entweder auf den Boden des Akkumulatorengefäßes fallen oder aber auch sich zwischen die Platten festklemmen, diese leitend verbinden und so zu einem inneren Kurzschluß führen, der den Zerfall des Akkumulators noch weiter befördert. Aber auch ohne daß Teile der Masse abfallen, können zu schnell in ihr sich vollziehende Volumenänderungen das weiche Bleigerüst der Platte verbiegen und so inneren Kurzschluß wenigstens begünstigen.

Diesen Schwierigkeiten hat man in der Einrichtung der Platten auf mannigfache Weise zu begegnen gewußt. Als Material des Trägers dient 5% Antimon enthaltendes Hartblei, aus welchem durch Gießen in auseinanderlegbaren Formen entweder durchbrochene Träger, Gitter (CORRENS und viele andere nach ihm) oft sehr sinnreicher und kunstvoller Konstruktion, oder, im Sinne von FAURÉ, massive, auf beiden Seiten mit Rinnen versehene Platten hergestellt werden. Sehr eigenartige, mit zahlreichen zahnartigen Erhöhungen versehene Platten mit massivem Kern erzeugten die Pollakschen Akkumulatorenwerke durch ein Walzverfahren.

In die Hohlräume bzw. Vertiefungen dieser Platten wird der Massenbrei eingestrichen. Zu seiner Herstellung werden sehr feinkörniges Bleioxyd oder Mennige, dazu oft höchst feinpulveriges Blei, wie es z. B. beim Zerstäuben eines Strahles flüssigen Bleies mit gespanntem Dampf oder durch Fällen verdünnter Bleilösungen mit Zink entsteht, mit Schwefelsäure angerührt¹⁾. Die Erfahrung hat die besten Mittel kennen gelehrt, durch welche eine recht gleichförmige und zugleich poröse aber doch feste, also alle ungleichmäßigen Volumenänderungen tunlichst ausschließende Masse herzustellen ist. Genaueres über die Zusammenstellung der gut bewährten Massen wird von der Technik geheim gehalten.

Die fertig gepasteten und dann getrockneten Platten unterliegen nun der Formierung. Der Massenbrei ist in ihnen zu einem festen Kuchen erstarrt, welcher fest auf den Trägern auf- und anliegt. In diesem Zustande werden die Platten in Schwefelsäure eingesetzt und abwechselnd zu Kathoden und Anoden gemacht, wenn diese Unterscheidung nicht schon von vornherein, wie es oft der Fall ist, durch verschiedene Arten der Träger oder auch der Massen gegeben ist. Man formiert durch Elektrolyse so lange, bis die aktive Masse der negativen Platten ganz in Bleischwamm, die der positiven Platten ganz in Bleisuperoxyd verwandelt ist. Dabei entsteht der erstere oft so fein verteilt, daß er bei Berührung mit Luft infolge der Gegenwart von Schwefelsäure sich stark erhitzen, sogar die Platte schmelzen kann. Deshalb werden zumal die negativen Platten entweder sorgfältig mit Wasser gewaschen, worauf sie sich an der Luft nur noch langsam oxydieren, oder man entlädt die fertig formierte Batterie zur Stromlieferung in den eigenen Fabrikbetrieb und wäscht erst die entladenen Platten aus. Da man also stets jedenfalls die negativen Platten in oxydierter Form verkauft, werden diese oft vielfach gar nicht formiert, und es wird die Formierung den Abnehmern überlassen, welche hierzu etwa das zehnfache der Kapazität des Akkumulators an Strom aufzuwenden haben, da einerseits die Bleioxyde langsam reduziert werden, andererseits die negativen Platten meist eine erheblich größere Kapazität haben, als den positiven und damit dem Akkumulator erteilt wird.

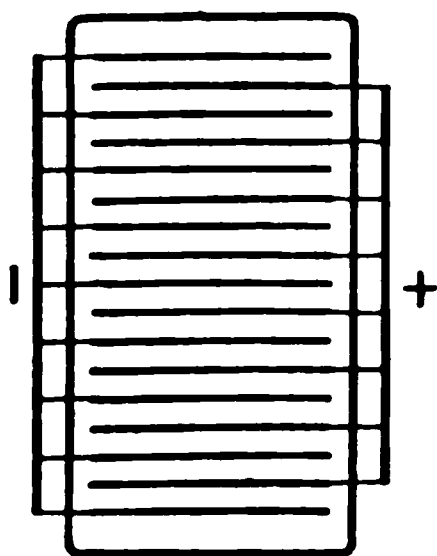


Fig. 48.

Die fertigen Platten werden nun zu mehreren ihrer gleichen an Bleileisten, welche zur Plattenebene senkrecht stehen, mit Blei angelötet und so unter sich parallel geschaltet. Zwei solche Systeme negativer und positiver Platten werden nun so ineinander geschoben, daß immer auf eine negative eine positive Platte folgt, und die beiden äußeren Platten negative sind (Figur 48). Es hat dies darin seinen Grund, daß nach der Erfahrung gerade die positive Platte gegen ungleichmäßige Beanspruchung besonders empfindlich ist und die äußersten Platten ja fast nur auf ihrer Innenseite Strom liefern und empfangen. Der Einbau dieses Plattensystems geschieht bei kleineren Akkumulatoren zumeist in Glaskästen, bei Batterien für Fahrzeuge in Hartgummikästen.

¹⁾ Die Pollakschen Platten wurden mit Bleiweiß, das mit einem Klebemittel angerührt war, gepastet, dann hydraulisch gepreßt, getrocknet und in Sodalösung zunächst zu Bleischwamm elektrolytisch reduziert. Bezüglich anderweiter Zusätze vgl. Zeitschr. f. Elektroch. 3, 74 u. f.

kommt auch Zelluloid, — aus Kampfer und Nitrozellulose, die natürlich petersäure an Schwefelsäure abgeben darf —, und Blei in Frage. Die Akkumulatoren, von 500 Amp/Std. Kapazität¹⁾ an, werden in innen mit eschlagenen Kästen aus dem sehr harzreichen und festen Pitch-pine-gestellt.

Platten werden stets, gut isoliert, mehrere Zentimeter über dem Boden des aufgehängt, damit abfallende Masse zwischen ihnen keinen Kurzschluß bilden kann (Figur 49). Um sie dauernd in der vorgeschriebenen Entfernung zueinander zu halten, werden meist einzelne Glasröhren und Glasstäbe mit Gummileisten zwischen die Platten eingeschoben. In Traktionsbatterien gewellte und vielfach durchlöchernte Tafeln aus Hartgummi, in die Platten eingeschoben, um durch die Stöße der Fahrzeuge beförderte Herausfallen der Masse möglichst hinten an zu halten. Der gewöhnliche Bleibatterien-Akkumulator, bei dem die aktive Masse auf Gewebe von Blei und Glaswolle aufgetragen ist, wird durch die Platten mit Glaswolle umgeben, wodurch dieser für kleinere Batterien, z. B. im Laboratorium, eine Leichtigkeit sehr bequemer Akkumulator recht haltbar wird.

Obwohl trotz aller dieser Vorkehrungen die Ladung und Entladung des gepasteten Akkumulators immerhin einige Vorsicht und verhältnismäßig langsam vorzunehmen werden. Allerdings bei dieser Hinsicht zwischen verschiedenen Akkumulatortypen erhebliche Unterschiede: je besser gedurch die Art der Herstellung

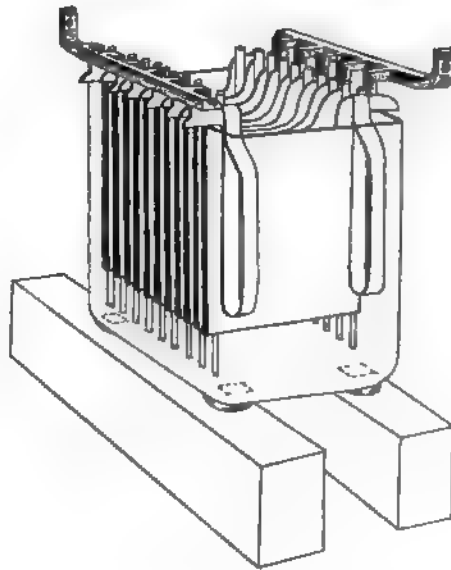


Fig. 49.

der dauernde Zusammenhalt zwischen Träger und Masse ist, um so größere Stromleistung wird man der Plattenoberfläche zuzurechnen dürfen. Es werden Akkumulatoren gebaut, deren Träger sehr weitmaschige Gitter etwa von der Art eines Fensters bilden, deren Platten also nahezu ausschließlich aus aktiver Masse bestehen. „Masseplatten“ bedürfen sehr großer Schonung und dürfen mit nicht mehr als etwa $\frac{1}{12}$ bis $\frac{1}{14}$ ihrer Kapazität entsprechenden Amperezahl beansprucht werden. Auf der anderen Seite sind solche Zellen, dank der geringen Berührungsfläche der aktiven Masse mit dem Bleiträger, durch besonders geringe Selbstentladung ausgezeichnet und werden gern dort gebraucht, wo, wie in der Schwachstromtechnik, die Entladung mit sehr schwachen Strömen, also in sehr langer Zeit, erfolgen soll. In gewöhnlichen gepasteten Akkumulatoren wird meist eine Entladezeit von 10 Stunden und eine Ladezeit von 4 bis 5 Stunden, d. h. eine Entladung mit Stromstärke von $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{10}$ der Kapazität und eine Ladung mit $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ der Kapazität als die auf die Dauer zulässige Beanspruchung vorgeschrieben. Diese Beschränkung ist immerhin ein Mangel des gepasteten Akkumulators, der in seiner Natur begründet ist. Dazu kommt die Erfahrung, daß manchmal nach einer Reihe von Ladungen und Entladungen die aktive Masse der positiven

¹⁾ Die Technik liefert Akkumulatoren von einer Kapazität bis zu mehreren Tausend Ah. 1900 hatte die Hagener Akkumulatorenfabrik in Paris einen Sammler von 50000 Amp. mit 800–5000 Amp. Entladestrom ausgestellt.

Platte auch bei vorsichtiger Behandlung aus den Trägern herausfällt. Derührt offenbar daher, daß das Bleisuperoxyd nur auf der Oberfläche des Trägers liegt, also nur lose mit ihm zusammenhängt. Im Gegensatz hierzu ist eine nach erzeugte Schicht von Bleisuperoxyd in der Unterlage gewissermaßen festge-

In dieser Erkenntnis haben die Gebrüder TUDOR eine Vereinigung Planté-Formierung und der Formierung gepasteter Platten durch und dazu zunächst Gitterplatten von bestimmter Gestalt einem abgekürzten

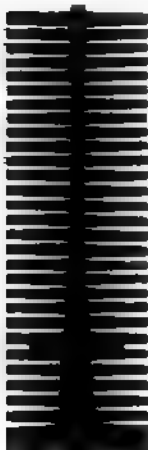


Fig. 50.

immer noch $2\frac{1}{2}$ Monate dauernden Formierungsverfahren PLANTÉ ausgesetzt, und diese Platten hierauf als positive gepastet und einfach gepasteten negativen Platten gegenüber gebaut. Später ist man dann nach dem Vorschlage des Erfinders dazu übergegangen, eine mit zahlreichen, dicht einander liegenden scharfkantigen und hohen Rippen versehene Bleikernplatte (Figur 50) nur dünn zu pasten, da sich stellte, daß, wenn im Gebrauch des Akkumulators allmählich Paste von ihrer Unterlage abfiel, diese letztere selbst durch den Gebrauch so weit formiert war, daß die entstandene oxydschicht dank der Größe der Plattenoberfläche ausreichte, die Rolle der vorher vorhandenen Paste zu spielen. Diese in 1882 arbeitenden Akkumulatoren-Fabrik-Aktiengesellschaft Hagen i. W. technisch durchgeführten und weitergebildeten Verfahren haben hier eine weitere Vervollkommenung erfahren, so daß es möglich wurde, das Formierungsverfahren nach PLANTÉ auf eine verhältnismäßig sehr kurze Zeit einzuschränken.

Macht man nämlich eine „Großoberflächenplatte“ aus der späteren Tudor-Verfahren benutzte, in einer ver-

Lösung von überchlorsaurem, chlorsaurem, salpetersaurem oder mit Acetatzem schwefligsaurem Alkali dauernd, also ohne Richtungswechsel des Stromes zur Anode, so wird sie bei Stromdichten von etwa 0,006 bis 0,008 Amperes in 5 bis 10 Tagen so weit oberflächlich mit Superoxyd überzogen, wie die ursprünglichen Planté-Formierung erst nach etwa einem Jahre. Die so hergerichteten Platten werden nun gegenüber neu zu formierenden zu Kathoden und zu Bleischwammplatten reduziert, welche dann nach gründlichstem Waschen der Formierungssalze in Schwefelsäure auf neue und zwar anodisch formiert werden. Haltbare Kathoden lassen sich auf diese Weise erzeugen, da, was schon PLANTÉ erfahren hat, der fein verteilte Bleischwamm viele andere Stoffe von großer Oberflächenentwicklung, allmählich seine Oberfläche verdichtet und damit seine reaktionsfähige Menge, also seine Kapazität, verliert. Deshalb setzt man den nach dem veränderten Planté-Verfahren formierten gepasteten Kathoden mit Gitterträgern gegenüber, deren Kapazität man auf das Doppelte derjenigen der Anoden bemißt, um die auch bei der gepasteten eintretende Schrumpfung des Bleischwammes möglichst unschädlich zu machen so hergerichteter Akkumulator erlaubt, angesichts der sehr ausgebreiteten, Superoxydschicht der Anode die Beanspruchung mit so großen Stromstärke zweistündige Ladung und einstündige Entladung im regelmäßigen Betriebe werden; damit auch die Kathode diesen Anforderungen gut genügt, ist dieser Hinsicht ein erheblicher Kapazitätsüberschuß bei ihr erforderlich.

Durch diese Neuerungen ist der Bleisammler zu einem recht einfach handelnden und betriebssicheren Instrument geworden. Da, wo es sich um stromspeichernde Batterien handelt, kommt auch sein, im Hinblick auf das hohe spezifische Gewicht des Bleies, sehr beträchtliches Eigengewicht nicht in Frage. Dasselbe beträgt für 50 Amperestunden bzw. etwa 100 Wattstunden 15 bis 20 kg, unter Umständen noch beträchtlich mehr. Sobald man aber den Bleisammler in Fahrzeug

von Bewegungsvorkehrungen gebrauchen will, macht sich seine Schwere grade störend bemerkbar. Man hat mit großer Ausdauer dahin gestrebt, vermindern. Die Anwendung von Großoberflächenplatten verbietet sich aus dem hohen Gewichte von deren massivem Bleikern. Durch Benutzung leichten Gitterträgern und dünnen gepasteten Platten, sowie tunlichste Verdünnung der Schwefelsäurefüllung ist man aber dahin gelangt, eine Anzahl zu konstruieren, welche z. B. bei etwa 120 Amperestunden Kapazität (vierstündige Entladung) mit Füllung 11—13 kg wiegen, d. h. 100 Wattstunden in 25 kg Gesamtgewicht enthalten. Die Lebensdauer derartiger Sammler ist doch eine recht beschränkte, da nach höchstens 150 Ladungen und Entladungen sicher wenigstens die positiven Platten erneuert werden müssen. Bei Verdopplung des Gewichts auf das Doppelte ist eine Lebensdauer von etwa 2500 Ladungen bei Fahrbetrieb noch erreichbar.

Die wesentliche Beschränkung dieses Mangels des Bleisammlers kaum zu überwinden ist, sind sehr zahlreiche Vorschläge auf andere Arten von Sammlern mit anderen Materialien als Blei gemacht worden. Von diesen aber kann allein der in technischer wie konstruktiver Hinsicht durch THOMAS A. EDISON¹⁾ ausgebildete

d) Eisen-Nickelsuperoxydsammler

eine Bedeutung beanspruchen.

Diejenigen, welcher kurz als Eisensammler bezeichnet sei, sind als aktive Elektroden aus feinverteiltem Eisen und Nickelhydroxyd in Kalilauge gelöst und elektrisch geschaltet.

Von EDISON diesem Sammler ist die folgende Einrichtung ist die folgende:

Rechteckige Tafeln aus dünnem Stahlblech erhalten in vier Reihen 24 rechteckige, parallel gestellte Aussparungen, zwischen denen nur wenige Millimeter breite Streifen der gleichen Tafeln (Fig. 51) bleiben. In diese Aussparungen werden rechteckige Tafeln aus fein durchlochem, dünnem Nickeltem Stahlblech be-



Fig. 51.

in welchen die aktiven Massen enthalten sind (Fig. 51 t). Diese Taschen bestehen aus zwei flachen Kästchen (Fig. 52), von denen das eine mit seinem Deckel gerade über den anderen

gelegt wird.

In ersteres (r in

Fig. 52) wird die vorher

in flachen Brikett

formte aktive Masse (in

Fig. 52 nicht schraffiert)

in das zweite Käst-

chen (Fig. 53) darüber

gelegt und das Ganze

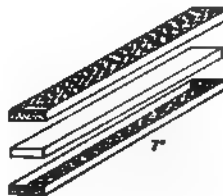


Fig. 52.

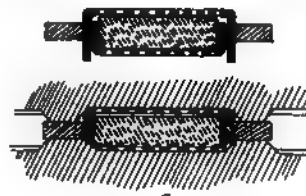


Fig. 53.

in die Öffnung der Hauptplatte eingelegt und dann unter einen starken hydraulischen

¹⁾ D. R. P. 137142, 147468 und 157290 Elektrochem. Ind. 2, 36, 118, 409 (1904).
EDISON, Zentralbl. f. Akkumulatorentechnik 3, 209 (1902). Auch W. JÜNGER bemüht sich
um Herstellung eines Akkumulators unter Benutzung von Eisen und Nickelsuperoxyd; vgl.
Zentralbl. f. Akkumulatorentechnik 6, 64 (1905).

lischen Druck gebracht. Dadurch legen sich die Ränder der Tasche fest, den Rand des Ausschnittes, welcher nun in eine rings um die Tasche laufende Nut eingreift, so daß diese sehr fest mit der Trägerplatte verbunden ist (Fig. 53 s). Damit deren sehr dünne, durchlochte Außenwände unter den in ihnen mit Volumenänderungen sich vollziehenden Reaktionen sich nicht nach außen wölben, werden sie alsbald bei der Pressung horizontal gewellt: diese sinnreiche Benutzung von Wellblech gibt die erforderliche Versteifung der Taschen.

Derartige mit Taschen versehene Platten werden mit Hilfe einer an der oberen Ecke angebrachten Fahne auf einen starken, horizontalen, vernickelten Stahlstab, welcher genau in die Durchbohrungen der Fahnen paßt, aufeinander aufgelegt. Der letztere trägt auch die senkrecht auf ihm angebrachte Stromzufuhr- bzw. -ableitung. Die beiden Systeme der positiven und der negativen Platten, welche in den Anfangs von EDISON gebauten Typen jedes gleich viel Platten enthielten, wie

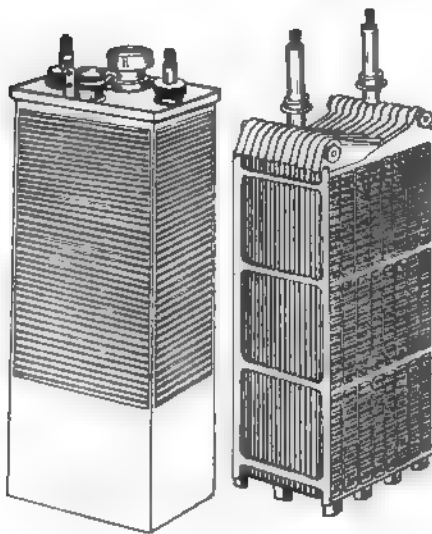


Fig. 54.

auch Fig. 54 zeigt, werden ähnlich beim Bleisammler ineinander verschoben und die aufeinander folgenden Platten durch dünne Hartgummileisten voneinander getrennt gehalten. Zweckmäßig erscheint die neuere Einrichtung, bei welcher immer eine negative Platte zwischen zwei positiven gestellt ist, offenbar die Kapazität einer Tasche, die dichtere negative Masse erheblich größer ist als für die voluminösere positive aktive Masse. Der Plattenabstand kann hier auf ganz wenige Millimeter beschränkt werden, da die Steifheit des Materials eine gegenseitige Annäherung der Platten durch Verbiegen ausschließt. Dadurch kann der Raum, den der Akkumulator einnimmt, die Menge des Füllungs benötigten Elektrolyten wie auch der innere Widerstand auf das möglichst kleine Maß beschränkt, zugleich auch die aktive Masse in zahlreichen

dünnen von beiden Seiten vom Elektrolyten bespülten Schichten verteilt werden. In einem Kasten von 9×13 qcm Grundfläche und 30 cm Höhe werden 2×14 positive und negative, bzw. 2×9 positive und 9 negative Platten eingebracht.

Das Plattensystem steht auf Hartgummileisten in einem Kasten aus vernickeltem Stahlblech, welcher innen mit einer dünnen Lage aus Hartgummi ausgelegt ist. Er ist verschlossen durch einen Stahlblechdeckel, welcher von oben Stromleitungen durch Hartgummidichtungen isoliert ist, und welcher ferner ein dicht abschließbare Füllöffnung und ein Ventil trägt. Letzteres schließt den entladenden Akkumulator und seine Kalilauge tunlichst von der Luft ab und gestattet beim Laden entweichenden Gasen den Austritt und zwar durch eine besondere Vorrichtung so, daß das Verschleudern von Alkalitropfen vermieden wird.

Die aktive Masse besteht für die negativen Elektroden im wesentlichen aus einem Gemenge von feinverteiltem Eisen und Schuppengraphit, welcher sowohl für den mechanischen Zusammenhalt als auch für gute Stromverteilung in der Masse von großer Wichtigkeit ist. Das Eisen wird entweder durch Einwirkung von Wasserstoff auf erhitzte Eisenoxyde oder durch elektrolytische Reduktion von Eisenverbindungen in der fertigen Platte, also durch deren Formierung, hergestellt. Die letztere erfolgt nur sehr langsam, kann aber durch Zusatz von wenig Kupferoxyd oder Quecksilberoxyd zum Eisenoxyd in hohem Grade erleichtert und ver-

adigt werden, wobei die genannten Oxyde natürlich zu Metall reduziert¹⁾.

Die aktive Masse der positiven Elektrode besteht aus gefälltem Nickelhydroxyd und Graphit²⁾, von denen ersteres durch Formierung in ein sauerstoffreiches Nickelhydroxyd verwandelt wird. Über dessen Natur sind mannigfache Hypothesen ausgesprochen worden. Es scheint jedoch kein Grund vorzuliegen, welche Annahme ausschliesse, daß in der geladenen Anode das neben $Ni(OH)_2$ bisher als beständig bekannte Nickelsesquihydroxyd $Ni(OH)_3$ vorhanden sei. Es ist daher, mangels genauer Untersuchungen, als das einfachste angenommen, daß die Verbindungsstufe des Nickels durch elektrolytische Oxydation des Nickelhydroxyds beim Laden des Eisensammlers entsteht³⁾.

Die Vorgänge bei der Entladung einer geladenen Eisen-Nickelhydroxydzelle lassen sich, wenn man von dieser Annahme ausgeht, folgendermaßen darstellen: An der Anode geht das Nickelsesquihydroxyd in das Hydroxyd des zweiwertigen Nickels über, welchen Vorgang wir vereinfacht durch $\rightarrow Ni^{++} + \oplus$ in seiner elektromotorischen Wirksamkeit darstellen können. Nickelhydroxyd ist ähnlich schwer löslich in Kalilauge wie das Nickelsesquihydroxyd; es geht also keine merkliche Menge von Nickel in den Elektrolyten sondern an Stelle des einen Hydroxyds tritt in der Elektrode nur das andere; für Potential gilt die früher (S. 133) entwickelte Formel

$$- \varepsilon_{Ni(OH)_3} = 0,0002 T \log \frac{K_1}{c_{OH}}$$

gelegt gegen 20prozentige Kalilauge bei $-0,50$ Volt.

An der Kathode geht Eisen in eines seiner Oxyde über. Dieser Vorgang aber geht nicht ohne weiteres, da das Eisen die noch später genauer zu besprechende Eigenschaft der Passivität besitzt, worunter man versteht, daß die Geschwindigkeit, mit welcher es Ionen zu liefern vermag, gleich Null wird. Es liegt nun aber die Vermutung vor⁴⁾, daß Eisen, zumal in feiner Verteilung, seine Passivität verliert, aktiv wird und dies bleibt, wenn an ihm elektrolytisch Wasserstoff entwickelt wird. Hat man also durch Wasserstoff in der Glühhitze erzeugtes Eisen als Elektrodenmaterial, so muß man auch dieses erst zur Kathode machen, es formieren, damit es eine Lösungselektrode werden kann, während das durch elektrolytische Reduktion gewonnene Eisen alsbald aktiv ist. Eine dauernde Aufnahme größerer Mengen von Wasserstoff in das Eisen findet dabei nicht statt. Die so dem Eisen verliehene Aktivität behält es bei völligem Luftabschluß beliebig lange, verliert sie aber ganz langsam bei Luftzutritt wieder, indem es sich dabei von selbst oxydiert.

Das Potential einer aus reinem Eisen formierten Elektrode gegen 20prozentige Kalilauge liegt bei $+0,86$ Volt; unter diesem dabei nur ganz langsam abnehmenden Potential kann die Elektrode lange Zeit Strom liefern, indem in ihr metallisches Eisen verschwindet und in ein Hydroxyd übergeht⁴⁾. Welches von den möglichen Hydroxyden dabei entsteht: $Fe(OH)_2$, $Fe_3(OH)_8$, $Fe(OH)_3$, ist noch nicht sicher festgestellt; wahrscheinlich ist es eines der beiden erstgenannten.

Der Einfachheit halber sei angenommen, daß dem unter normalen Verhältnissen von einer Eisenelektrode in 20prozentiger Kalilauge betätigten Potential von $-0,86$ Volt der Vorgang $Fe \rightarrow Fe(OH)_2$, also $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e^-$, entspricht. Da das Potential der Anode gegen 20prozentige $KOH = -0,50$ Volt ist, so beträgt für normale Verhältnisse bei 18° die EMK des Eisen-Nickelsuperoxydsammlers $1,36$ Volt; sein Temperaturkoeffizient ist etwa $= +7 \cdot 10^{-4}$.

¹⁾ Amerik. Pat. Nr. 721862 und 723450.

²⁾ Vgl. Zeitschr. Elektroch. 8, 266 (1902).

³⁾ Nach A. COEHN und M. GLÄSER, Zeitschr. anorg. Ch. 33, 17 (1903), entspricht das aus Cobaltlösungen durch Elektrolyse an der Anode sich abscheidende Oxyd nach dem Trocknen der Formel $Co(OH)_3$.

⁴⁾ Vom Verfasser festgestellt.

Das Potential der Eisenelektrode ist

$$+ \varepsilon = \frac{0,0002 T}{2} \log \frac{P_{Fe}}{p_{Fe^{2+}}} .$$

Die bei der Betätigung dieser Elektrode entstehenden Fe^{2+} werden durch Alkali des Elektrolyten alsbald als das schwer lösliche $Fe(OH)_2$ in der Elektrolyse niedergeschlagen. Die Konzentration der Fe^{2+} ist daher durch das Löslichkeitsprodukt $c_{Fe^{2+}} \times (c_{OH'})^2 = k'$ gegeben. Berücksichtigt man, daß $p_{Fe^{2+}}$ und $c_{Fe^{2+}}$ proportional sind, so wird

$$+ \varepsilon_{Fe} = \frac{0,0002 T}{2} \log k'' \cdot P_{Fe} \cdot (c_{OH'})^2 ,$$

oder, wenn man $\sqrt{k'' \cdot P_{Fe}} = k_2$ setzt,

$$+ \varepsilon_{Fe} = 0,0002 T \log k_2 \cdot c_{OH'} .$$

Da nun das Potential der Anode

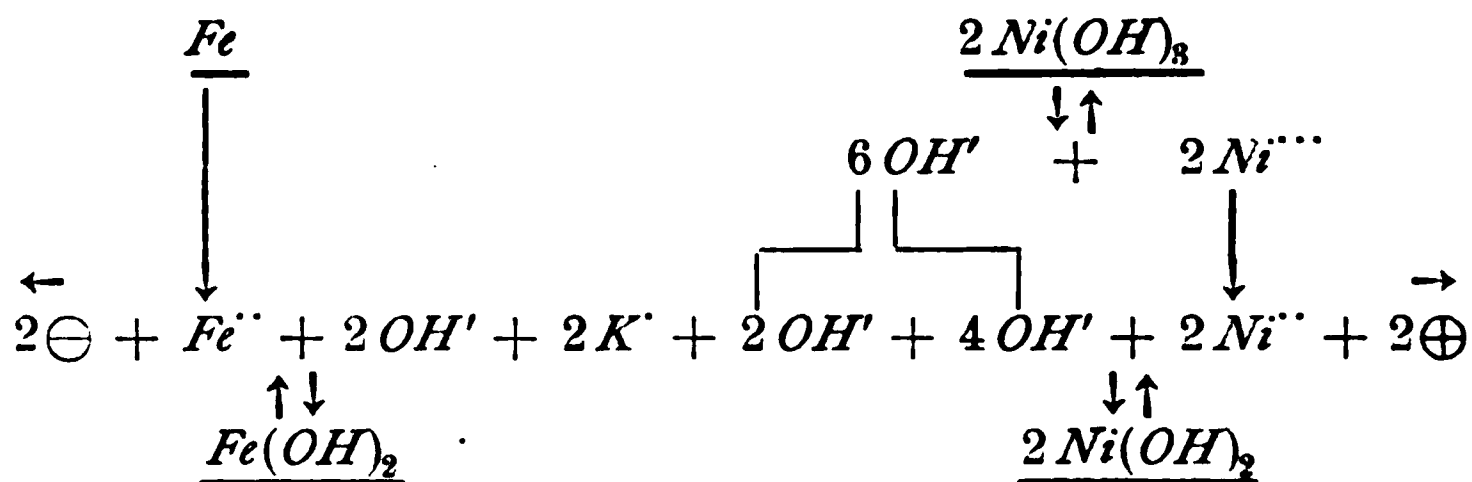
$$- \varepsilon_{Ni(OH)_2} = 0,0002 T \log \frac{k_1}{c_{OH'}}$$

sich ergab, ist für den Akkumulator

$$EMK = \varepsilon_{Fe} + \varepsilon_{Ni(OH)_2} = 0,0002 T \log k_1 \cdot k_2 ,$$

die EMK der Eisen-Nickelsesqui-hydroxydzelle erscheint hiernach unter den die Elektrodenvorgänge gemachten Annahmen als unabhängig von der Alkalität der Lösung, während jedes seiner Elektrodenpotentiale mit steigender Alkalität des Elektrolyten sich nach der positiven Seite hin verschiebt. Tatsächlich steigt sich die EMK des Eisensammlers um nur wenige Millivolt ansteigend, wenn die Konzentration der Kalilauge allmählich von 4,0-normal bis auf 0,2-normal mindert wurde¹⁾.

Die Gesamtheit der bei der Entladung der Eisen-Nickels-superoxydzelle als wirksam angenommenen Vorgänge können durch folgendes Schema dargestellt werden:



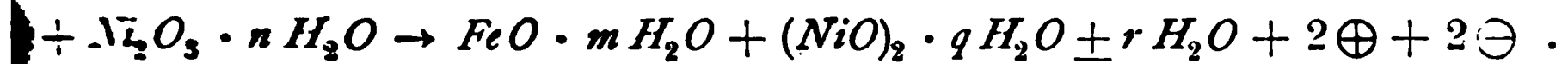
Nach diesem Schema bleibt während der Entladung des alkalischen Eisensammlers das Kaliumhydroxyd in unveränderter Menge im Elektrolyten, da Kaliumionen durch die Entladungsvorgänge nicht verbraucht werden, und durch die Ausfällung von $Fe(OH)_2$ dem Elektrolyten an der Eisenelektrode zuzugewandene $2 OH'$ ihm an der Anode durch die Reduktion des Nickelsesquihydroxyds wieder zugeführt werden.

In dieser Hinsicht unterscheidet sich also der alkalische Eisensammler wesentlich vom Bleisammler. Immerhin fragt es sich doch, ob ebenso wie bei der Menge auch die Konzentration des Kalihydrats unverändert bleibt. Im obigem Schema für die in den Elektroden des Eisensammlers auftretenden Hydroxyde gegebenen Formeln $Fe(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Ni(OH)_3$ sind hinsichtlich des Wassergehaltes dieser Verbindungen hypothetisch²⁾, und in Wirklichkeit k

¹⁾ Vom Verfasser festgestellte Tatsachen.

²⁾ Vgl. J. M. VAN BEMMELEN, Zeitschr. anorg. Ch. 13, 283 (1896); 18, 14 (1898); 20, 185

er auch einen anderen Wassergehalt haben als er obigen einfachsten Formeln entspricht. Mangels genauerer Kenntnis hierüber hat man die Entladungsvorgänge des Eisensammlers streng genommen folgendermaßen zu formulieren:



Es ist $n = m + q \pm r$. Nur wenn $r = 0$ ist, erfährt der Elektrolyt keine Konzentrationsänderung während der Entladung, entspricht also obiges Schema dem wirklichen Verhalten. Ist $r > 0$, so kann sich während der Entladung der Elektrolyt konzentrieren oder verdünnen, je nachdem $n \leq m + q$ ist. Tatsächlich tritt während der Entladung des Eisensammlers eine Erhöhung, während seiner Ladung eine Verminderung der Konzentration der Alkalilauge und zwar wurde gefunden¹⁾, daß bei der Entladung auf 2 vom Nickelsuperoxyd Eisen abgegebene Sauerstoffatome, also auf 4 F, etwa 3,2 Mol H_2O von der aktiven Masse dem Elektrolyten entzogen und bei der Ladung ihm zurückgegeben werden, in obiger Gleichung also $r = 1,6$ zu setzen ist. Der saure Bleisammler und der alkalische Eisensammler unterscheiden sich also bezüglich der Veränderlichkeit des Elektrolyten nur graduell. Mit Rücksicht auf das kleine Molekulargewicht des Wassers und auf den Umstand, daß es als Lösungsmittel bei der Lösung vorwiegt, sind freilich die durch seine Anteilnahme an den Elektrodenvorgängen bedingten Konzentrationsänderungen des Elektrolyten beim Eisensammler verhältnismäßig weniger beträchtlich als beim Bleisammler, bei dessen Entladung auf 4 F aus der Lösung 4 Mol H_2SO_4 verschwinden. Das Auftreten dieser kleinen in ihrer Richtung denen beim Bleisammler entgegengesetzten Konzentrationsänderungen im arbeitenden Eisensammler bedingt auch, daß der Betrag von dessen EMK ein wenig steigt, wenn die Konzentration der Kalilauge zunimmt; die oben abgeleitete Unabhängigkeit der EMK des Eisensammlers von der Konzentration des Elektrolyten kann streng nur bestehen, wenn der Elektrolyt auch die Elektrodenvorgänge völlig unverändert bleibt.

Außer den Gesamtänderungen der Konzentration des Elektrolyten finden sich im arbeitenden Eisensammler örtliche Konzentrationsänderungen an und in den Elektroden statt: an der Eisenelektrode wird Alkali verbraucht, indem OH' niedergeschlagen wird, K' fortwandert, an der Superoxydelektrode aber entsteht Alkali, indem OH' in die Lösung abgegeben wird und K' zuwandert. Es wird also bei Entnahme endlicher Stromstärken, bei denen diese Konzentrationsänderungen nicht Zeit haben, sich durch Diffusion auszugleichen, am negativen Pol das Alkali sich verdünnen, am positiven sich konzentrieren, d. h. solche Konzentrationsänderungen eintreten, welche den Potentialunterschied beider Elektroden vermindern²⁾. Eine wichtige praktische Folgerung daraus, daß der Elektrolyt auch die Elektrodenvorgänge einen höchstens geringen Verbrauch erfährt, ist die, daß seine Menge hier so weit eingeschränkt werden kann, daß er nur den Ionentransport zwischen den Elektroden besorgt.

Bei der Ladung der Zelle spielen sich die umgekehrten Vorgänge ab wie bei der Entladung, d. h. wenn wir wieder obigem Schema folgen, an der Kathode wird, während der Strom aus $\text{Fe}(\text{OH})_2$ Eisen abscheidet und K' zuführt, der Elektrolyt sich konzentrieren und an der Anode, infolge OH' -Verbrauch bei der Bildung von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ und Wegwandern von K' , sich verdünnen. Dadurch wird der Potentialunterschied zwischen beiden Elektroden erhöht, der Strom muß also auch im Eisensammler bei der Ladung eine höhere Gegenspannung überwinden, als der für die Stromlieferung in Frage kommenden Spannung entspricht. Die Eisenzelle verhielte sich also ähnlich dem Bleisammler praktisch wie nicht streng umkehrbar, auch wenn von den an ihr sich vollziehenden Vor-

¹⁾ Vom Verfasser festgestellt.

²⁾ Vgl. E. F. ROEBER, Transact. Amer. Electroch. Soc. I, 195 (1902); M. MUGDAN, Zeitschr. Elektroch. 8. 266 (1902).

gängen bei der Ladung und Entladung der eine genau als die Umkehr anderen verlief.

Tatsächlich aber gestalten sich hier bei der Ladung die Vorgänge dabei eine viel höhere Spannung aufzuwenden ist, als nach obigen Über erforderlich wäre. Die Reduktion des bei normaler Entladung der Ze standenen Hydroxydes des Eisens erfolgt nämlich so langsam, daß von der Ladung an stets gewisse, schließlich stark ansteigende Mengen von stoff an der Elektrode frei werden. Daher muß deren Potential schon b ginn der Ladung den zur Wasserstoffentwicklung erforderlichen Betrag e welcher etwa 0,2 Volt über dem Entladungspotential der Eisenelektrode findet. Auch die elektrolytische Oxydation des Nickelhydroxyds schei genau die Umkehrung des Entladungsvorganges der positiven Elektrode sie erfolgt zwar bei nicht allzu hoher Ladestromstärke zum größten T Entwicklung von Sauerstoff, aber bei einem Potential, welches um etwa negativer ist als das normale der Sesquioxydelektrode, und welches die g Anode auch noch längere Zeit nach vollendeter Ladung beibehält, um all aber vollständig erst im Laufe von mehreren Tagen, von selbst auf ihr ko Potential -0,50 Volt herabzugehen. Dieses, vermutlich auf primäre Bild

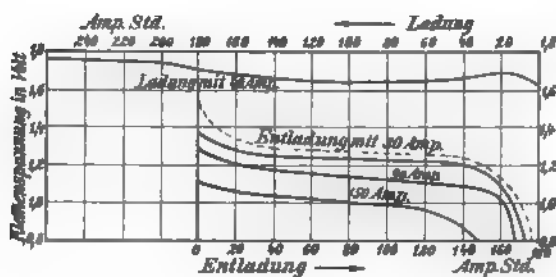


Fig. 55.

einem Hydroxyd von freier Energie als da Kalilauge beständige sesquihydroxyd zurück. Verhalten bedingt, d frisch geladene Zelle ein Anfangsspannung (1,4 Volt) und während des Teils der Entladung a etwas höhere Klemmung aufweist als eine Ladung auch nur über sich selbst überlassen

Die Ladungs- und Entladungskurven des Eisensammlers sind in Fig. 55 dargestellt. Die ausgezogenen Entladungskurven beziehen sich auf eine über Nacht mit Ladung ausgeruhte Zelle, während die punktierte Kurve auf eine unmittelbar nach der Ladung sich anschließende Entladung bezieht.

Da die Anode beim Beginn der Sauerstoffentwicklung ihr Potential wenig ändert, wie es der spätere Verlauf der Ladekurve zeigt, (ihr anfänglicher Abfall rührt von einer Verminderung der Wasserstoffentwicklung bald nach der Ladung her), so erfolgt die Ladung bei fast konstanter Spannung, wie bei normaler Beanspruchung, d. h. 0,075 Ampere auf jede $1,25 \times 7,5$ qcm Tasche, bei 25 Ampere 1,62 bis 1,72 Volt beträgt, während die Entladung bei gleicher Beanspruchung zum größten Teil bei 1,28 bis 1,18 Volt vor sich geht. Da die Stromausbeute bei der Ladung immer mehr abnimmt, während sie fortschreitet, kann die aktive Masse eines Eisensammlers nur unter erheblichen Stromverlusten völlig aufgeladen, auf den Höchstwert ihrer Kapazität gebracht werden. Man begnügt sich daher damit, nur den größeren Teil der Masse auszunutzen und bezeichnet eine Ladung als normal, bei welcher nur 150% der bei der Entladung zu gewinnenden, der „normalen“ Kapazität entsprechende Strommenge aufgewendet wird. Der Nutzeffekt an Strom beträgt dann 66,7%, was für die der gewöhnlichen Ladungs- und Entladungsspannungen entsprechenden, oben angeführten Spannungswerte einem Energienutzungsgrad von 45 bis 50% entspricht. Unter Verzicht auf einen Teil der Kapazität de

¹⁾ Vgl. E. HOSPITALIER, L'Industrie électrique, 1903. W. HINZERT, Elektrotechnik 517 (1903); 2, 118 (1904). FIZZI u. SOLDATI, Atti della Associazione Elettrotecnica Italia

Es kann man den Nutzeffekt erheblich steigern, während man mit sehr ver-
tem Nutzeffekt die Kapazität noch um 30 bis 40 % ihres normalen Wertes
m kann. Die bei der Ladung überschüssig aufgewendete Strommenge ent-
Wasser dem Elektrolyten, welcher bei der geringen Menge, in der er an-
dt wird, dadurch sich bald konzentrieren würde und daher zeitweilig durch
füllen von Wasser ergänzt werden muß.

Ein sehr großer Vorzug des Eisensammlers vor dem Bleisammler ist es, daß
er ihm von EDISON gegebenen Gestalt sehr wechselnde Entladestrom-
en liefern kann, ohne erhebliche Kapazitätseinbußen, wie es die Entlade-
m in obiger Zeichnung dartun, und daß er sich nach vorübergehender starker
anspruchung sofort wieder „erholt“. Diese Vorteile sind offenbar einerseits durch
große Geschwindigkeit der Entladungsvorgänge, andererseits durch die dünne
schicht der aktiven Masse des Edison-Akkumulators und die gute Stromleitung in
selben bedingt. Hierzu kommt, daß auch die Ladestromstärke auf etwa das Vier-
e der normalen gesteigert, die Ladezeit von $3\frac{3}{4}$ Stunden erforderlichenfalls auf
1 Stunde abgekürzt werden kann, ohne daß die Stromausbeute für den Ladungs-
gang dadurch nennenswert herabgeht, vermutlich weil die bei höherer Stromdichte
stetende Steigerung des Kathodenpotentials die Reduktion zu Eisen beschleunigt.

Die Steifheit der Elektroden ist eine so große, daß selbst sehr schnell in
m unter Volumenänderung sich vollziehende Reaktionen keinerlei Verbiegung
selben hervorbringen. Da in Gestalt des Graphits stets leitende Masse in den
troden sich befindet, kann auch eine vollständige Entladung des Akkumulators,
ie ein langes Verweilen im ungeladenen Zustande, ihn nicht gefährden: er be-
selbst bei sehr wechselnder Behandlung eine sehr beträchtliche Lebensdauer,
de derjenigen der zu Traktionszwecken dienenden Bleisammler weit über-
m ist. Nach den zur Zeit vorliegenden Erfahrungen¹⁾ sind es weit über
Ladungen und Entladungen, welche der Eisensammler in der ihm von EDISON
ebenen Gestalt ohne Kapazitätsverluste erfahren kann.

Da ferner das zumal gegenüber dem Blei verhältnismäßig geringe spezifische
nicht der zur Herstellung des Eisensammlers dienenden Stoffe, und die geringe
ge des zu seiner Beschickung erforderlichen Elektrolyten (etwa 10 ccm
prozente Kalilauge auf 1 Amp/Std. Kapazität) sein Gewicht auch bei hoher
azität so niedrig zu halten gestatten, daß ein Edison-Akkumulator, welcher bei
maler Entladung mit 30 Ampere 175 Amp/Stunden und bei der mittleren
annung von 1,26 Volt 220 Wattstunden liefert, 7,77 kg wiegt, also 3,5 kg für
Wattstunden, so erscheint der Eisensammler, nach der ihm durch EDISON
ebenen Durchbildung, als der für Traktionszwecke, zum Treiben zumal von
Motoren, geeignete Akkumulator. Denn hierbei spielt der Preis der ge-
achten elektrischen Energie, also der Nutzeffekt des Sammlers, eine verhältnis-
mäßig geringe Rolle gegenüber anderen Kosten, z. B. Verbrauch von Gummireifen
Aufwand für Bedienung.

Für stationäre Batterien aber dürfte der Eisensammler mit dem ihm an Nutz-
st und an Höhe wie relativer Konstanz der Spannung überlegenen Bleisammler
häufig nicht in Wettbewerb treten.

Endlich sei bemerkt, daß ähnlich dem Eisensammler auch noch andere
maler mit alkalischem Elektrolyten möglich sind, wenn das Oxyd des Metalles
Lösungselektrode und die Oxyde der Anode in Kalilauge praktisch unlöslich
sind. Als ersteres kann z. B. Kadmium, als letzteres Silbersuperoxyd in Frage
kommen²⁾, doch geben beide wegen ihres verhältnismäßig hohen Atom- bzw.
Molekulargewichts auf eine bestimmte Gewichtsmenge eine geringere Kapazität
als Eisen und Nickelsuperoxyd.

¹⁾ Vgl. SHELDON, *Elect. World and Engineer* 39, 346 (1902); F. KRULL, *Zeitschr. anorg.*
1905, 216. L. ROSTOSKY, *Zeitschr. Elektrochem.* 11, 26 (1905).

²⁾ Vgl. W. JUNGNER, D. R. P. 110210, 113726, 114905.

Kapitel 9.

Allgemeine Theorie der Elektrolyse.

1. Die Polarisationsspannung und Zersetzungsspannung.

Im vorangehenden Kapitel wurde der Weg näher erörtert, auf welchem chemische Umsetzungen elektrische Energie liefern können. Führt man nun eine Elektrolyse aus, bewirkt also durch Stromzufuhr an den Elektroden chemische Umsetzungen, so wird für dieselben elektrische Energie erforderlich sein, welche wie wir oben (S. 53 u. 70) sahen, ihrem Betrage nach dem Energieabstand zwischen den zu entladenden Ionen und den daraus entstehenden freien Elementen entspricht.

Haben wir z. B. eine Zinkchloridlösung und tauchen in diese zwei Platinbleche, so wird zwischen diesen keine dauernde Potentialdifferenz bestehen. Machen wir nun aber durch Stromzufuhr von außen diese Bleche zu Elektroden und lassen an der Kathode sich Zink niederschlagen und an der Anode Chlor auftreten, und unterbrechen nun für einen Augenblick den elektrolysierenden Strom, so zeigt ein an die Elektroden angelegtes Voltmeter, daß zwischen ihnen eine erhebliche Spannungsdifferenz besteht, welche einen dem ursprünglichen Strom entgegengesetzten Strom zu erzeugen vermag. Durch die Einwirkung des elektrolysierenden Stromes war die Kathode eine Zink- und die Anode eine Chlorelektrode, welche nach Unterbrechung des elektrolysierenden, des Primärstromes, ein galvanisches Element bilden und in den durch das Voltmeter geschlossenen Stromkreis sekundären Strom senden. Die Eintrittsstelle des elektrolysierenden negativen Stromes ist aber in diesem Element die Austrittsstelle der negativen Elektrizität.

Während der Elektrolyse ist dieses galvanische Element dem von außen kommenden Strome dauernd entgegengeschaltet; seine elektromotorische Kraft schwächt also die Stromstärke, welche durch das an den Klemmen des Bades wirkende, oben als Klemmen- oder Badspannung Bd bezeichnete Spannungsgewölbe hervorgerufen wird. Diese Bd ergab sich zu

$$Bd = E + JIV \quad ,$$

worin E die den chemischen Arbeitsleistungen an den Elektroden entsprechende Spannung bedeutet. Man sieht, der Betrag von E ist durch die EMK des während und infolge der Elektrolyse sich gegen den elektrolysierenden Strom schaltenden galvanischen Elementes gegeben. Dessen EMK kommt dadurch zustande, daß die vom Strome aus dem Elektrolyten erzeugten Stoffe in jedem Augenblick wieder bestrebt sind, in Gestalt von Ionen in den Elektrolyten zurückzukehren; die fortwährende Überwindung dieses Strebens ist aber die chemische Arbeit, welche bei der Elektrolyse zu leisten ist. Die dieser Arbeit entsprechende Spannung E wird als die Polarisationsspannung oder die elektromotorische Kraft des Polarisationsstromes bezeichnet. Die Beziehung der Polarisationsspannung zur chemischen Arbeit ist von H. v. HELMHOLTZ erkannt worden.

Die Bestimmung der Polarisationsspannung kann zunächst etwa so geschehen, wie es der oben erörterte Versuch andeutete: Man legt an

Man nimmt der Zelle ein empfindliches und sehr gut gedämpftes Voltmeter von mindestens einigen Hundert Ohm Eigenwiderstand an und liest unmittelbar nach Unterbrechung die Spannung ab, welche jetzt vom Voltmeter angezeigt wird. Dieser so gefundene Wert, streng genommen auch nur die Klemmenspannung des Zersetzungsstromes, ist nur dann ein ungefähres Maß der gesuchten Größe, wenn die Kapazität der Elektroden groß genug ist, daß die zur Speisung des Voltmeterstromes erforderlichen Substanzmengen hinreichend auf den Elektroden vorhanden sind; gasentwickelnde Elektroden müssen hierfür platinisiert sein. Alsdann ist das Verfahren für Annäherungsmessungen sehr bequem. Genauer und zuverlässiger ist es, wie Fig. 56 zeigt, den elektrolysierenden Strom J durch einen schnellschwingenden Stimmgabelunterbrecher A oft und jedesmal auf ganz kurze Zeit zu unterbrechen und ihn so einzurichten, daß von ihm in den Augenblicken dieser Unterbrechungen stets der zur Messung der Polarisationsspannung der Zelle Z dienende Stromkreis II geschlossen wird; in diesem sind E eine zur Kompensation gegen geschaltete, bekannte und zu verändernde EMK und N ein als Nullinstrument dienendes Elektrometer.

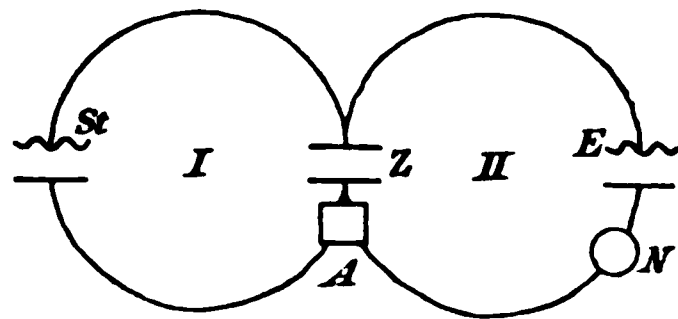


Fig. 56.

Die Polarisationsspannung einer Zelle hat erfahrungsgemäß während einer Elektrolyse auch bei konstanter Stromstärke und Temperatur keinen ganz unänderlichen Wert sondern pflegt mehr oder weniger anzusteigen. Diese Änderungen, von denen noch die Rede sein wird, sind mannigfacher Art, jedenfalls sind diese veränderten Werte zur Erkenntnis einfacher Gesetzmäßigkeiten nicht zu machen.

Maßgebend für solche wird nur der nach Abzug dieser zusätzlichen Änderungen verbleibende Betrag der Polarisationsspannung sein, welcher allein durch den Mindestbetrag der bei der Elektrolyse einer Lösung an den Elektroden vor sich gehenden chemischen Energieänderungen bedingt ist. Diesen für eine gegebene Lösung konstanten Mindestbetrag der Polarisationsspannung nennt man die Zersetzungsspannung der Lösung. Auf die theoretische Bedeutung dieser Größe hat M. LE BLANC nachdrücklich hingewiesen und die sie beherrschenden Gesetze festgestellt. Erst damit war auf der von v. HELMHOLTZ gegebenen Grundlage eine eingehendere Theorie der Elektrolyse angebahnt.

Bezeichnet J eine kleine Stromstärke, welche noch keine merkliche Steigerung der Polarisationsspannung E über die Zersetzungsspannung Z hervorruft, so

$E = Z$. Dann wird $Bd = Z + JW$, d. h. $J = \frac{Bd - Z}{W}$; hieraus folgt, daß

$J = 0$ wird, wenn $Bd = Z$ ist. Es kann also die Zersetzungsspannung einer Lösung auch als diejenige Spannung gekennzeichnet werden, welche mindestens an zwei in diese Lösung tauchenden, unangreifbaren Elektroden von außen angelegt werden muß, damit zwischen ihnen dauernder Stromdurchgang, und mit ihm Elektrolyse, eintritt.

Die Bestimmung der Zersetzungsspannung irgend einer Lösung geschieht in einfachster Weise nach LE BLANC dadurch, daß als Elektroden zwei kurze, glatte und ausgeglühte Platindrähte benutzt werden, und an sie eine allmählich zu steigernde und etwa durch ein angeschaltetes Voltmeter zu messende Spannung gelegt wird, während gleichzeitig im Stromkreis ein Galvanometer von geeigneter Empfindlichkeit vorhanden ist. Solange die angelegte Spannung noch nicht die Lieferung der bei der Elektrolyse gebrauchten Arbeit ausreicht, zeigt das Galvanometer keinen dauernden Stromdurchgang an. Sobald aber die Zersetzungsspannung nur ein wenig überschritten ist, schlägt das Galvanometer dauernd aus und die Ausschläge wachsen schnell, wenn die angelegte Spannung immer mehr

über die Zersetzungsspannung emporsteigt. Auf diese Weise fand LE BLANC folgende Zersetzungsspannungen für normale Lösungen:

$ZnSO_4$	2,35 (2,55) Volt	H_2SO_4	1,67 Volt
$CdSO_4$	2,03 (2,25) „	HCl	1,31 „
$NiSO_4$	2,09 — „	HBr	0,94 „
$NiCl_2$	1,89 — „	HI	0,52 „
$Pb(NO_3)_2$	1,52 (1,96) „		
$CuSO_4$	— (1,49) „		
$AgNO_3$	0,70 (1,04) „		

Diese Werte sind, da, wie wir noch sehen werden, die zur anodischen Sauerstoffentwicklung erforderliche Arbeitsbeträge erheblich wechseln, mit manchen bei Unsicherheiten behaftet. Auf einem anderen Wege hat H. JAHN²⁾ die Zersetzungsspannungen von Metallsalzlösungen gegenüber sauerstoffbeladenem, platinierter Platin gefunden. Seine Messungen sind wegen der abweichenden Beschaffenheit der Anode nicht ganz übereinstimmend mit LE BLANCs Werten und ihnen in Klammer beigelegt.

2. Die Elektrodenpotentiale beim Eintritt der Elektrolyse.

Die bei einer Elektrolyse zu leistende chemische Arbeit setzt sich additiv zusammen aus den Beträgen für die an den beiden Elektroden zu vollbringenden Einzelarbeiten. Wenn wir die Zersetzungsspannung als die EMK eines dem elektrolysierenden Stromes entgegengeschalteten Elementes ansehen, so wissen wir ja, daß

diese EMK aus der Summe der Einzel-
potentiale der Elektroden sich ergibt.

Es ist nun von größter Bedeutung, auch die an den stromdurchflossenen Elektroden herrschenden Einzel-
potentiale zu ermitteln. LE BLANC hat dies nach einer von FUCHS angegebenen Methode folgendermaßen durchgeführt. Ein doppeltes U-Rohr (Fig. 57) enthält

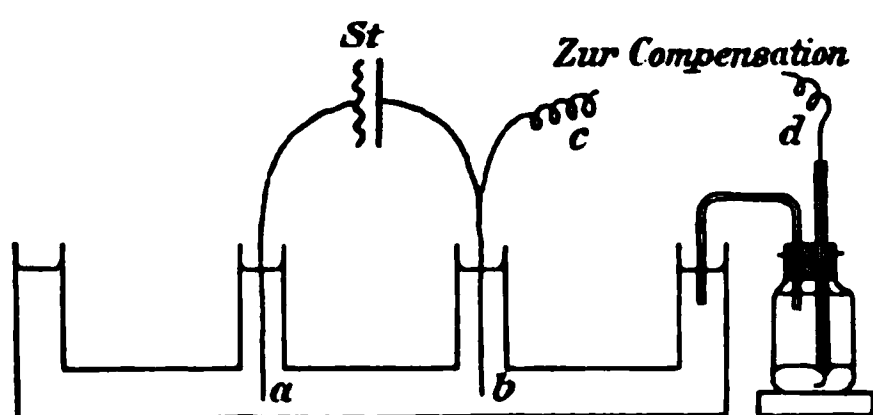


Fig. 57.

den zu untersuchenden Elektrolyten; in ihn tauchen a und b als zwei Platinelektroden, an welche von der Stromquelle St her eine nur wenig oberhalb der Zersetzungsspannung des Elektrolyten liegende Spannung angelegt wird, unter deren Wirkung also Stromdurchgang von a nach b erfolgt. Soll nun zugleich z. B. das Potential der Elektrode b bestimmt werden, so taucht man das Ableitungsrohr einer Bezugselektrode (z. B. der Normal-Kalomelektrode) in den benachbarten Schenkel des U-Rohres und zweigt von der Elektrode b einen Draht c ab; dieser und der Ableitungsdraht d der Bezugselektrode bilden dann die Pole eines Elementes, dessen EMK man in bekannter Weise bestimmt, um aus ihr unter Abrechnung des Potentials der Bezugselektrode dasjenige der Elektrode b zu finden, wenn sie so weit polarisiert wird, daß eben die Zersetzungsspannung des Elektrolyten überschritten ist. Setzt man dann das Ableitungsrohr der Normalelektrode in den vierten Schenkel des U-Rohres und zweigt einen Draht von a ab, so kann man auch das Potential dieser Elektrode bei der Zersetzungsspannung finden. Hierbei dürfen keine Stromlinien des primären Stromkreises in den kompensierenden Stromkreis $c b d$ gelangen. Etwas einfacher und im Ergebnis gleich zuverlässig ist es daher, als Elektroden zwei kleine glatte Platinbleche gegen zwei Parallelwände eines kleinen rechteckigen Glastroges zu lehnen und das an seinem Ende horizontal umgebogene Ende des

¹⁾ Zeitschr. phys. Ch. 8, 299 (1891).

²⁾ Zeitschr. phys. Ch. 26, 385 (1898).

r Bezugsselektrode mit seiner Mündung gegen die zu untersuchende anzudrücken.

deres, dem gleichen Zwecke dienendes Verfahren ist von W. NERNST und ausgebildet worden. Es besteht darin, daß LE BLANCs zur Bestimmung zungsspannungen benutztes Verfahren dahin abgeändert wird, daß man platinisiertes Platinblech und eine kleine Spitze aus glattem Platindraht den einander gegenüberstellt, zwischen ihnen eine allmählich anspannung anlegt und den dieser jeweils entsprechenden Stromdurchgängen empfindlichen Galvanometer bestimmt. Soll etwa das zur Ab eines Kations aus gegebener Lösung eben erforderliche Potential gegeben, so wird die Spitze zur Kathode, das Platinblech zur Anode gemacht. m würde bei Stromdurchgang mit sehr kleiner Stromdichte Sauerstoff belädt man nun vor der Elektrolyse diese Elektrode mit Sauerstoff von andruck, so ändert ein ganz schwacher gang an dieser Beladung kaum etwas. fundene Zersetzungsspannung ergibt nterschied zwischen dem zur Ent: Kations erforderlichen Potential dem bekannten Potential einer in ten Elektrolyten tauchenden Sauerfe. Soll das zur Entladung von forderliche Potential gefunden wericht man umgekehrt die Spitze zur das Platinblech zu einer Wasserle. Während der Steigerung der renden Spannung erfolgt anfangs inen Restströmen (s. n.) beruhengeringer Stromdurchgang. Trägt

Koordinatensystem die angelegten als Abszissen, die zugehörigen n als Ordinaten ein, so erhält man spannungskurve, welche im Augenblick, in dem der zur Entladung en Ions erforderliche Spannungssprung an der Platinspitze erreicht nach oben umbiegt, einen „Knickpunkt“ zeigt. Als Beispiel kann enstehender Fig. 58 verzeichnete Stromspannungskurve²⁾ für eine O_3 -Lösung dienen, welche durch freie Salpetersäure 1,0-normal ist. ungspunkt liegt hier bei 0,31 Volt, wenn die Spitze Kathode ist; ential der Sauerstoffelektrode $-1,08$ Volt ist, liegt das Potential le im Augenblick des stark werdenden, hier auf Entladung von Ag^+ Stromdurchgangs bei $-0,77$ Volt. Streng genommen zeigt das Ein: s Knickpunktes stets nur das Hervortreten eines neuen Elektrodenan, lehrt aber nichts darüber, welches dieser Vorgang ist. Das Veralso — übrigens gleich dem vorerwähnten — nur dann sicheren wenn man die bei eintretendem Stromdurchgang an der Elektrode auf: Stoffe auch analytisch nachweisen kann.

Hilfe seiner Messungen stellte LE BLANC die wichtige Tatsache fest, otential, welches zur Abscheidung eines Stoffes, z. B. eines aus einer gegebenen Lösung mindestens erforderlich ist, hen Betrag hat wie das Potential, welches dieses Metal: lung gegenüber von selbst annimmt. So ergibt sich z. B., daß kathode bei eben beginnendem Stromdurchgang in $n\text{-}CdSO_4$ -Lösung

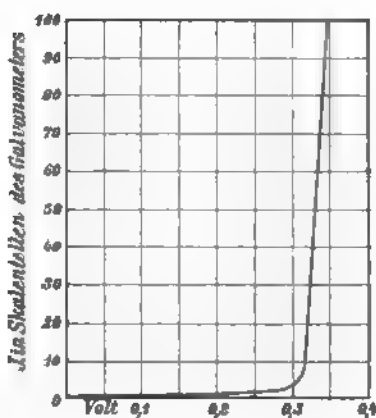


Fig. 58.

¹⁾ Zchr. Elektroch. 4, 855, 873, 897 (1898).
²⁾ Zchr. Elektroch. 5, 155 (1899).

das Potential $+0,439$ Volt zeigt, während Cd in $n-CdSO_4$ auch $+0,439$ gibt, d. h. daß eine Elektrode, an welcher Kadmium aus $n-CdSO_4$ -Lösung geschieden werden soll, mindestens auf das Potential gebracht werden muß, welches Kadmium gegen seine normale Sulfatlösung aufweist.

Da die Zersetzungsspannung für eine normale Kadmiumsulfatlösung an platinierter Anode nach JAHN 2,25 Volt beträgt, war zu der mit der kathodischen Kadmiumabscheidung verbundenen anodischen Sauerstoffentwicklung bei JAHN Versuchen ein Potential von $-1,81$ Volt erforderlich. Das wird nun aber offenbar an der Anode unter gleichen Umständen immer wieder gebraucht, auch wenn die Sulfate bzw. die ebenfalls Sauerstoff entwickelnden Nitrate anderer Metalle als Kadmium zur Elektrolyse gelangen. Wenn also zu diesem Betrage die Potentiale anderer Metalle gegen ihre Normalsulfatlösung addiert werden, so kann man die Zersetzungsspannungen dieser Lösungen berechnen können. Wie weit möglich ist, zeigt folgende, unter Benutzung der Jahnschen Werte zusammengestellte Übersicht, in welcher ϵ_h das aus der Tabelle auf S. 116 entnommene Metallpotential und Z die Zersetzungsspannung bezeichnet:

	ϵ_h	Z ber.	Z beob.
$n-ZnSO_4$	$+0,80$	2,61	2,55 Volt
$n-Pb(NO_3)_2$	$+0,15$	1,96	1,96 „
$n-CuSO_4$	$+0,308$	1,50	1,49 „
$n-AgNO_3$	$-0,771$	1,04	1,04 „

Die Ergebnisse LE BLANCS lassen sich auch so aussprechen, daß zur Elektrolyse der Lösung eines Salzes eine indifferente, etwa aus Platin bestehende, Kathode mindestens auf dasjenige Potential von außen her gebracht werden muß, welches der an der Kathode abzuscheidende Stoff gegen die Lösung besitzt, und zugleich eine indifferente Anode mindestens auf das Potential des an ihr auftretenden Stoffes gegen die Lösung; die Summe dieser Elektrodenpotentiale gibt die Zersetzungsspannung. Beide Elektrodenvorgänge sind voneinander ganz unabhängig und müssen nur immer im gleichen Umfange und zur gleichen Zeit in nach FARADAY-Gesetz bestimmten Mengen vor sich gehen. Soll z. B. eine $n-ZnCl_2$ -Lösung unter Chlorentwicklung elektrolysiert werden, so muß also an der Kathode mindestens das Potential $Zn/n-ZnCl_2 + 0,80$ Volt, an der Anode das Potential $Cl_2/n-ZnCl_2 - 1,36$ Volt herrschen, damit Elektrolyse stattfinden kann. Würde man aber eine $n-ZnJ_2$ -Lösung anwenden, so würde sich nur das an der Anode erforderliche Potential auf den Wert $J_2/n-ZnJ_2$ vermindern.

Die Übereinstimmung des zur Abscheidung eines Stoffes erforderlichen Potentials mit dessen Eigenpotential bestätigt die Voraussetzung, unter welcher NERNST die quantitativen Beziehungen des letzteren abgeleitet hat: daß nämlich das Eigenpotential einer Elektrode einem vollkommen umkehrbar, reversibel, verlaufenden Vorgange entspricht. Die Gesetze der Beziehungen eines Elektrodenpotentials zu den äußeren Bedingungen (Temperatur, Ionenkonzentration) sind unabhängig von der Richtung, in welcher der für das Elektrodenpotential bestimmende Vorgang verläuft; auch die zur elektrolytischen Abscheidung der Stoffe erforderlichen Potentiale werden daher der Nernstschen Formel gehorchen. Die Nernstsche Theorie umfaßt somit nicht nur die Erscheinungen der galvanischen Stromerzeugung sondern auch diejenigen der Elektrolyse.

Aus der Formel für ein Metallpotential

$$+ \epsilon = \frac{0,0002 T}{n} \log \frac{P}{p}$$

ergibt sich dann z. B., daß das zur Abscheidung eines Metalles aus seiner Lösung erforderliche Potential der Kathode um so positiver sein muß, je geringer die Konzentration seiner Ionen an der Elektrode ist. Es ist also ein höheres

odenpotential notwendig, wenn Silber aus seiner Cyankaliumlösung, als wenn aus der Nitratlösung abgeschieden werden soll¹⁾. Oder es folgt aus der Bedingung des Chlorpotentials

$$-\varepsilon = \frac{0,0002 T}{2} \log \frac{k c_{Cl_2}}{(c_{Cr})^2} ,$$

ein um so weniger negatives Anodenpotential nötig ist, je geringer die Konzentration des freien Chlors an der Anode bleiben soll, bzw. ein um so negatives, je geringer die Cl' -Konzentration in der die Anode umgebenden Lösung ist. Verbindet man eine Elektrode mit einem Pol einer Stromquelle, führt ihr von außen elektrische Ladungen zu, so bezeichnet man dies als ein Polarisieren der Elektrode: eine Elektrode wird kathodisch polarisiert, wenn sie negativ, anodisch polarisiert, wenn sie positiv Ladungen von außen zugeführt erhält. Kathodisches Polarisieren verändert also den Spannungsunterschied zwischen Elektrode und Lösung in dem Sinne, daß die Elektrode gegen die Lösung stärker negativ, die Lösung gegen die Elektrode stärker positiv geladen erscheint. Da nun der Betrag dieses Spannungsunterschiedes, dem Potential der Elektrode, das Vorzeichen der Ladungsart der Lösung geben, so macht kathodisches Polarisieren einer Elektrode (im Sinne dieser Bezeichnungsweise) deren Potential positiver. Entsprechend ergibt sich, daß anodisches Polarisieren einer Elektrode deren Potential negativer macht.

Taucht ein Metall in seine Lösung, der gegenüber es sich negativ lädt, so stellt sich elektrisches Gleichgewicht zwischen beiden, wenn ihr Spannungsunterschied den Betrag besitzt:

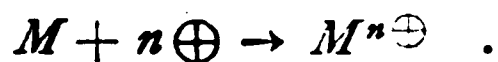
$$+\varepsilon = \frac{0,0002 T}{2} \log \frac{F}{p} .$$

Und die Elektrode jetzt ein wenig über diesen Betrag hinaus kathodisch polarisiert, so muß der dadurch bewirkten Gleichgewichtsstörung auch in der Lösung eine Veränderung entsprechen, welche ihrerseits den Betrag des Potentials positiver machen würde. Das kann (bei konstanter Temperatur) nur durch eine Verminderung von p geschehen. Diese ist möglich durch den Vorgang



dieser vollzieht sich daher. Es erfolgt durch ihn Stromdurchtritt unter Metallabscheidung so lange, bis p dauernd denjenigen Wert erreicht hat, welcher dem der Elektrode aufgezwungenen Potential entspricht. Herrscht wieder Gleichgewicht, fällt die Ursache des Stromflusses fort; es ist also genau beim Eigenpotential der Elektrode durch sie noch kein Stromdurchgang möglich, sondern dieses muß hierzu durch Polarisierung erst ein wenig überschritten werden.

Würde nun die gedachte Metallelektrode über ihr Eigenpotential hinaus anodisch polarisiert, so macht, wie oben gesagt, diese Gleichgewichtsstörung das Potential der Elektrode negativer. Es wird dadurch eine Veränderung in der umgebenden Lösung bewirkt, welche ebenfalls diese der Elektrode gegenüber positiver machen würde. Dies kann hier nur durch eine Steigerung von p geschehen. Das ist sehr oft möglich, wenn die Anode eine lösliche ist, durch den Vorgang



dieser tritt dann ein und bewirkt Übertritt des Stromes in die Lösung, dadurch daß er aus der Anode Metallionen erzeugt und in diese überführt. Dies geschieht wiederum so lange, bis p an der Anode dauernd auf den Betrag des angelegten Potentials gelangt ist.

¹⁾ Vergleiche oben S. 107 und 117.

Diese Betrachtungen lassen sich leicht auch auf den Fall übertragen, daß beim Gleichgewichtspotential das Metall positiv und die Lösung negativ ist. Dann vermindert eine kleine kathodische Polarisierung über das Gleichgewichtspotential

$$\varepsilon = - \frac{0,0002 T}{m} \log \frac{P}{p}$$

die Spannungsdifferenz zwischen Elektrode und Lösung, sucht also letztere weniger negativ zu machen, d. h. wiederum p zu verkleinern und anodische Polarisierung wirkt im entgegengesetzten Sinne.

Es gibt nun aber Metallelektroden, welche keine Kationen aus sich heraus in Lösung zu senden vermögen. An einer solchen unlöslichen Elektrode kann ein Halogen in der Lösung eines seiner Salze im freien Zustande bestehen: nehmen wir das Vorhandensein eines Halogens an der Elektrode an, so entspricht das Potential

$$-\varepsilon = - \frac{0,0002 T}{2} \log \frac{k c_{X_2}}{(c_{X'})^2}$$

dem Gleichgewicht. Polarisiert man eine solche Elektrode ein wenig anodisch über ihr Eigenpotential hinaus, so wird dies einen Vorgang zur Folge haben, welcher auch seinerseits jenes Potential negativer machen würde, d. h. welcher $c_{X'}$ vermindern und c_{X_2} erhöhen würde. Ein solcher Vorgang ist der der Abscheidung des freien Halogens nach



Dieser kann stattfinden und führt wiederum positive Ladungen in die Lösung über, solange deren Eigenpotential noch positiver wäre, als dasjenige, welches man von außen der Anode erteilt.

Umgekehrt muß kathodische Polarisierung die gedachte Halogenelektrode positiver machen, d. h. c_{X_2} muß dadurch kleiner, $c_{X'}$ größer werden, was nach dem Vorgang



möglich ist.

Es entsprechen sich also einerseits Verschwinden von Kationen und Bildung von Anionen als Reduktionsvorgänge an der Kathode, und andererseits Entstehung von Kationen und Verschwinden von Anionen als Oxydationsvorgänge an der Anode.

Diese an der Hand der Nernstschen Theorie sich ergebende Betrachtungsweise elektrochemischer Vorgänge ist eine sehr einfache und einheitliche und wird im folgenden stets benutzt werden.

3. Die Beziehungen der Elektrodenpotentiale zu Stromstärke und Stromdichte.

Betrachten wir von allen möglichen primären Elektrodenvorgängen denjenigen der Abscheidung metallischer Kationen als Typus solcher Vorgänge etwas näher. Die Metallabscheidung erfolgt, wie wir sahen, wenn der Kathode ein etwas positiveres Potential von außen aufgezwungen wird, als ihrem Eigenpotential entspräche. Die Stärke des dabei durch die Elektrode in die Lösung tretenden Stromes ist durch die in der Zeiteinheit übertretende Ionenmenge, also durch den an der Elektrode eintretenden Konzentrationsabfall, und dieser wieder durch die Entfernung des Kathodenpotentials vom Eigenpotential der Kathode gegeben. Da nun das Elektrodenpotential sich mit dem Logarithmus von p ändert, bedeutet eine kleine Änderung des Potentials schon eine verhältnismäßig sehr bedeutende Veränderung der Ionenkonzentration. Es wird also schon eine kleine kathodisch

sierung eine erhebliche Stromstärke veranlassen. Durch diese werden der Elektrode angrenzenden Lösung reichlich Metallionen entzogen, während gleichzeitig vom Strome an die Kathode durch Wanderung überführten Metallionen nur einen Teil der niedergeschlagenen Ionen wieder ersetzen. Dadurch würde die Lösung an der Kathode sich rasch verdünnen und dem Strom abgegebener Zeit immer weniger Metallionen bieten in einer Konzentration, die über der dem angelegten Potential entsprechenden liegt. Dadurch muß die Stromstärke sinken, und sie müßte nach kurzer Zeit auf Null herabgehen, wenn die durch den Stromdurchgang dicht an der Elektrode erzeugte Konzentrationsverminderung hier aufrecht erhalten bliebe. Da aber in der ganzen übrigen Lösung dieselbe höhere Konzentration herrscht wie sie vor der Elektrolyse auch an der Kathode vorhanden war, so besteht nach der stromdurchflossenen Elektrode hin ein Konzentrationsgefälle, welches durch Diffusion die dort eintretenden Konzentrationsänderungen wieder auszugleichen strebt. Anfangs ist dieses Konzentrationsgefälle sehr groß, wenn noch unweit der Elektrode unveränderte Lösung vorhanden ist, bald aber wird dasselbe immer kleiner, wenn auch die weitere Umgebung der Elektrode durch Abgabe der fraglichen Ionen nach der Elektrode immer mehr an ihnen verarmt. Daher wird die Stromstärke in dem gedachten Falle anfangs schnell, allmählich immer langsamer auf einen immer kleineren Betrag abnehmen. Schließlich wird bei einem gegebenen Kathodenpotential ein stationärer Zustand eintreten. Bei diesem gleicht die an die Kathode herandiffundierende Ionenmenge in jedem Augenblicke die Konzentrationsverluste wieder aus, welche bei der dann herrschenden Stromstärke an der Kathode durch die Differenz zwischen den vom Strome im gleichen Augenblick hier entladenen und überführten Ionenmengen entstehen. Die Stromstärke, welche in diesem stationären Zustande herrscht, entspricht derjenigen Menge von Metallionen, welche der Zeiteinheit an der Kathode die dem angelegten Potential entsprechende Konzentrationsvermehrung vermehren würde, im nächsten Augenblick also entladen wird. Der Betrag dieser schließlich verbleibenden Stromstärke läßt sich nach den Diffusionsgesetzen für solche Bedingungen finden, bei denen keine die Diffusion störenden Flüssigkeitsströmungen eintreten¹⁾. Je größer die Geschwindigkeit der Diffusion, d. h. die in der Zeiteinheit durch einen Querschnitt diffundierende Substanzmenge ist, je größer also der Querschnitt und der zu beiden Seiten des Querschnitts herrschende Konzentrationsunterschied und die Diffusionsfähigkeit (Beweglichkeit) der fraglichen Ionen sind, um so größer ist die schließlich verbleibende Stromstärke. Unterstützt man die Diffusion durch Temperatursteigerung oder durch Flüssigkeitsströmungen infolge von Dichteunterschieden in der Flüssigkeit oder durch künstliche Bewegung des Elektrolyten, so steigert man bei konstant gehaltenem Potential stets die Stromstärke und zwar meist sehr erheblich, weil die Diffusion, zumal bei niedriger Temperatur, ein sehr langsamer Vorgang ist.

Mit immer lebhafterer Bewegung des Elektrolyten wächst die Stromstärke, mit werden aber auch die unmittelbar an der Elektrode eintretenden Vermengungserscheinungen stärkere; deshalb vermag auch die gründlichste Bewegung des Elektrolyten niemals vollständig dessen Konzentration auch unmittelbar an der Elektrode aufrecht zu erhalten, sobald diese eine äußere Polarisierung erfährt, sondern es wird hier, wenn auch in sehr dünner Schicht, stets eine geringere Konzentration als im übrigen Elektrolyten herrschen²⁾. Dieser wird das Elektrodenpotential während der Elektrolyse entsprechen. Dasselbe wird also dem Eigenpotential der Elektrode gegen die Lösung um so näher kommen, je geringer die Stromstärke ist, ihm aber genau gleichen erst bei unendlich kleiner Stromstärke. Entsprechend den schon oben gemachten Feststellungen ist also das Eigenpotential einer Elektrode der Mindestbetrag, von welchem an eine an ihr

¹⁾ Vgl. F. G. COTTRELL, Zeitschr. phys. Ch. 42, 385 (1903).

²⁾ Vgl. E. BRUNNER, Zeitschr. phys. Ch. 47, 56 (1904).

dauernden Stromdurchgang bewirkende Polarisierung möglich ist. Überschreitet man andererseits bei der Polarisierung einer Elektrode deren Eigenpotential allmählich immer mehr, so sind die zu erzielenden Stromstärken keine beliebigen großen, sondern sie hängen — auch bei lebhafter Bewegung des Elektrolyten — vom Elektrodenpotential ab und steigen, wie es die oben gepflogenen Überlegungen lehren, rasch und zwar etwa im Sinne einer logarithmischen Funktion (vgl. Fig. 58) mit dem Elektrodenpotential an.

Schickt man eine konstante Stromstärke durch eine Elektrode, so wird nach dem oben Gesagten deren Potential sehr verschiedene Werte annehmen können, je nachdem die Versuchsbedingungen das Eintreten größerer oder geringerer Verarmung in der weiteren Umgebung der Elektrode gestatten; bei lebhafter Bewegung des Elektrolyten wird für sonst gegebene Bedingungen der kleinste Potentialwert vorliegen. Der den Versuchsbedingungen entsprechende Potentialwert wird nicht sofort bei Beginn der Elektrolyse erreicht, sondern es bedarf hierzu einer meist kurzen Zeit, damit in dem Gegenspiel zwischen Ionenverbrauch an der Elektrode und Ionennachlieferung nach der Elektrode ein stationärer Zustand erreicht wird. Dieser Zustand besteht, wie wir sahen, darin, daß dicht an der Elektrode eine verhältnismäßig verdünnte Lösungsschicht vorliegt. Da die Stromstärke die in der Zeiteinheit abgeschiedenen Ionenmengen bestimmt und durch Überführung immer nur ein bestimmter Bruchteil derselben in der gleichen Zeit vom Strome an die Elektrode ersetzt wird, ist die dicht an dieser sich einstellende Konzentrationsverminderung um so größer, je höher die Stromstärke ist. Eine gegebene Stromstärke bewirkt aber eine um so größere Verdünnung, je kleiner die Elektrodenfläche ist, aus welcher der Strom austritt, je größere Stromdichte also an der Elektrode herrscht. Der unmittelbar an einer stromdurchflossenen Elektrode dauernd herrschende osmotische Druck der hier zur Abscheidung gelangenden Ionen ist also eine Funktion der Stromdichte, und kann allgemein durch den Ausdruck $p[1 - af(D)]$ wiedergegeben werden, wo $f(D)$ eine Funktion der Stromdichte und a ein von den Versuchsbedingungen bestimmter Proportionalitätsfaktor ist. Bei konstanter Elektrodengröße kann natürlich statt der Stromdichte die Stromstärke gesetzt werden. Das Potential einer stromdurchflossenen Elektrode, an welcher etwa Metallabscheidung mit der Stromdichte D stattfindet, kann also durch

$$+\varepsilon = -\frac{0,0002}{n} \frac{T}{P} \log \frac{P}{p[1 - af(D)]}$$

ausgedrückt werden. Was von einer Elektrode gilt, bezieht sich natürlich auch auf die Gegenelektrode; es folgt also, daß die Polarisationsspannung von der Stromdichte an den Elektroden und der Bewegung des Elektrolyten abhängt; da aber diese Einflüsse im Logarithmus stehen, werden sie keine verhältnismäßig großen Änderungen der Polarisationsspannung bewirken. Deren Abhängigkeit vom Logarithmus der Stromstärke hat JAHN¹⁾ für die Elektrolyse von Schwefelsäure- und Alkalisulfatlösungen experimentell erwiesen.

Bei der praktischen Ausführung von Elektrolysen verfährt man in der Weise, daß man eine über der Zersetzungsspannung des Elektrolyten liegende Klemmenspannung an die Elektroden der Zelle von einer äußeren Stromquelle aus anlegt. Dann wird im ersten Augenblick die Differenz beider Spannungen zur Überwindung des Elektrolytwiderstandes verfügbar sein und mit diesem die Stromstärke bestimmen. Letztere führt zu einer ihr entsprechenden Steigerung der Polarisationsspannung. Dadurch geht, wenn man die Klemmenspannung unverändert hält, allmählich die Stromstärke zurück, und damit werden auch die weiteren Änderungen der Polarisationsspannungen geringer, bis schließlich ein stationärer Zustand

¹⁾ Zeitschr. phys. Ch. 26. 408 (1898).

Um mit konstanter Stromstärke zu arbeiten, muß man also durch Erhöhen der Klemmenspannung den Änderungen der Polarisationsspannung folgen. Man kann ein bestimmtes Potential an einer gegebenen stromdurchflossenen Elektrode aufrecht erhalten, so wird man das erreichen, indem man die Stromstärke bzw. Stromdichte, aufsucht, welche diesem Potential entspricht. Dann ist das Potential der Gegenelektrode außer durch den sich an ihr abspielenden Vorgang durch jene Stromstärke bedingt und kann willkürlich nur noch durch Änderung der Oberflächengröße der Gegenelektrode, also durch Änderung der Stromdichte an ihr, beeinflußt werden. Oft betreibt man eine Elektrolyse nur des Kathoden- oder nur des Anodenvorganges wegen; dann stellt man ihren Verlauf auf ein bestimmtes Kathoden- oder Anodenpotential ein.

Für die Beurteilung des Verlaufes elektrolytischer Vorgänge ist es von großer Wichtigkeit, das an einer stromdurchflossenen Elektrode herrschende Potential unabhängig zu bestimmen. Würde man hierzu das Verbindungsrohr der Bezugselektrode im Elektrolyten in eine endliche Entfernung von der Elektrode bringen, so würde man unter Stromdurchgang bestimmen will, so würde man nicht nur den Potentialunterschied zwischen ihr und dem unmittelbar angrenzenden Elektrolyten messen, sondern zugleich auch das im Elektrolyten zwischen der zu untersuchenden Elektrode und der Einmündung der Bezugselektrode durch den Elektrolytwiderstand verursachte Spannungsgefälle jW . Man muß daher entweder die Einrichtung so einrichten, daß man diesen Betrag genau in Rechnung setzen kann¹⁾, oder zweckmäßiger so, daß er verschwindet, daß man nämlich die Mündung des zur Bezugselektrode führenden Verbindungsrohres möglichst dicht auf die Elektrodenoberfläche bringt, an der man das Potential messen will. F. HABER²⁾ zieht zu diesem Zweck, einem Vorschlage H. LUGGINS folgend, das Ende des Heberrohres einer Bezugselektrode zu einem gebogenen kapillaren Faden aus, dessen Mündung sehr dicht an die zu messende Elektrode anzulegen ist. Nicht so genau, aber für viele Fälle ausreichend und besser in der Handhabung ist es, an der Rückwand der Zelle auf den Rand einer Durchbohrung derselben die Mündung eines rechtwinklig nach oben gebogenen Rohres anzukitten³⁾ oder aufzuschmelzen⁴⁾ und in dieses nach oben gerichteten Teil das Anschlußrohr der Bezugselektrode einzutauchen. Die Anordnung für eine Elektrolyse unter Messung des Potentials an einer Elektrode ist durch Fig. 59 angedeutet; die Elektrode *A* soll während Stromdurchganges das Potential gemessen werden, während der Rührer *R* überall im Elektrolyten möglichst gleichmäßige Konzentration aufrechterhält. Eine Vorrichtung, um eine entsprechende Versuchsanordnung auch für Elektrolysen im technischen Maßstabe anzuwenden, ist noch nicht gefunden. Ihre Ausarbeitung wäre von großer Bedeutung.

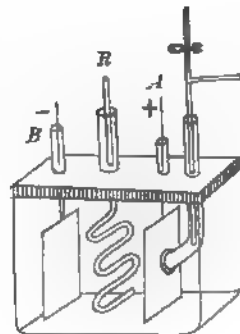


Fig. 59.

Mangels einer solchen Methode hat sich der Gebrauch eingebürgert, anstatt während einer Elektrolyse an einer Elektrode herrschenden Potentials die diesem so eng zusammenhängende Stromdichte an dieser Elektrode zur Kennzeichnung der Arbeitsbedingungen anzugeben. Man bezeichnet die an der Kathode herrschende Stromdichte mit D_K , die an der Anode mit D_A und mißt sie in Ampere auf 1 qcm. Man tut aber gut, sich gegenwärtig zu halten, daß es der Ersatz der primär für Elektrodenvorgänge maßgebenden Größe des Elek-

¹⁾ Vgl. E. WEHRLIN, Zeitschr. Elektroch. 3, 450 (1897) und 6, 409 (1900).

²⁾ Zeitschr. phys. Ch. 32, 207 (1900).

³⁾ F. HABER, Zeitschr. Elektroch. 4, 507 (1898).

⁴⁾ F. FOERSTER und E. MÖLLER, Zeitschr. Elektroch. 8, 525 (1902).

trodenpotentials durch eine andere von ihr, und zwar gar nicht in einfacher Weise abhängige Größe nur ein Notbehelf ist. Kann man doch z. B. bei derselben Stromdichte je nach der Lebhaftigkeit der Bewegung des Elektrolyten ganz verschiedene Potentiale an einer gegebenen Elektrode erhalten.

4. Geschwindigkeit elektrolytischer Vorgänge.

Es wurde oben erörtert, daß eine Polarisierung einer Elektrode über deren Eigenpotential hinaus einen starken Stromdurchgang veranlassen muß. Das kann aber nur eintreten unter der Voraussetzung, daß dem Zustandekommen der Potentialverschiebung entsprechenden Konzentrationsverschiebung keine Hindernisse entgegenstehen. Es soll nun untersucht werden, ob diese Voraussetzung immer zutrifft, und welche Folgen es hat, wenn sie nicht gilt.

Offenbar kommt die genannte Voraussetzung darauf hinaus, daß der elektrolytische Vorgang — denken wir wieder an die Abscheidung von Metallen, z. B. Kadmium — unendlich schnell sich vollzieht. Dieser Vorgang besteht nun aus mindestens zwei Teilvorgängen: es ist nach $Cd^{++} + 2\ominus \rightarrow Cd$ das Metall abzuscheiden, und das dadurch in der Lösung gestörte Gleichgewicht $CdSO_4 \rightleftharpoons Cd^{++} + SO_4^{--}$ zugunsten von Cd^{++} wieder herzustellen.

Daß die Entladung der vorhandenen Ionen anders als mit unmeßbar großer Geschwindigkeit vor sich geht, hat man zurzeit keinen Anlaß, zu vermuten¹⁾. Anders dagegen ist es mit der Nachbildungsgeschwindigkeit von Ionen aus undissoziierten Molekeln oder aus komplexen Ionen. Daß diese unter Umständen meßbare Zeit in Anspruch nehmen kann, scheinen Versuche von M. LE BLANC und K. SCHICK²⁾ darzutun, bei welchen diese eine Kaliumkupfercyanürlösung zwischen Kupferelektroden elektrolysierten mit Wechselströmen von verschiedener Wechselzahl in der Minute. Bei Gegenwart von überschüssigem Cyankali gibt der genannte Elektrolyt an der Kathode nur Wasserstoff, da dann im Gleichgewicht $CuCy_2 \rightleftharpoons Cu' + 2 Cy_2'$ bzw. dem analogen Gleichgewicht noch komplexerer Anionen so wenig Cu' vorhanden sind, daß die H' -Entladung leichter als die Cu' -Entladung erfolgt. An der Anode geht Kupfer als Cu' in Lösung; diese Cu' begeben sich dann mit den Cy' in das genannte Gleichgewicht. Ist dieser Vorgang vollzogen, so wird, wenn beim Stromwechsel die Anode Kathode wird, kein Kupfer wieder abgeschieden, sondern nur Wasserstoff; ist das Cu' aber noch nicht oder noch nicht vollständig mit Cy' ins Gleichgewicht getreten, so wird es im Augenblick der kathodischen Polarisierung wieder abgeschieden, die Gewichtsabnahme der Kupferelektrode muß kleiner sein als derjenigen Strommenge entspricht, mit welcher sie anodisch polarisiert wurde. Tatsächlich ergab sich, daß bei wenigen Tausend Wechseln in der Minute das Kupfer fast genau der Strommenge entsprechend in Lösung ging, während bei 20 000 bis 40 000 Wechseln die gelöste Kupfermenge viel kleiner war. Jetzt ist also, wie man annehmen darf, die Zeit eines Stromwechsels zu klein, als daß das vom vorangehenden Stromstoß in Lösung geführte Cu' hier mit den Cy' ganz in das Gleichgewicht getreten wäre. Umgekehrt wird natürlich auch die Nachlieferung von Cu' aus $CuCy_2$ Zeit brauchen, wenn jene, wie es bei kleinem Cyankaliüberschuß der Fall ist, an der Kathode entladen werden³⁾.

¹⁾ Vgl. W. NERNST, Zeitschr. phys. Ch. 40, 52 (1902).

²⁾ Zeitschr. phys. Ch. 46, 213, Zeitschr. Elektroch. 9, 636 (1903).

³⁾ Folgt man den wichtigen Überlegungen von F. HABER (Fußnote S. 107), nach denen die oft sehr kleinen, mit hoch komplexen Ionen im Gleichgewicht befindlichen Metallionenkonzentrationen nicht unmittelbar potentialbestimmend sein können, so darf man diese auch umgekehrt nicht als das Material für die elektrolytische Metallabscheidung aus solchen Lösungen ansehen. Wie aber nach HABER das Potential von Metallen in hoch komplexen Salzen durch die komplexen Ionen selbst bestimmt wird, so darf man auch annehmen, daß die elektrolytische Abscheidung des Metalles unmittelbar aus den komplexen Ionen erfolgt, in obigem Falle z. B.

Findet nun in einem Fall die Nachlieferung der an einer Elektrode verbrauchten Ionen nur langsam statt, so wird offenbar bei einer bestimmten Polarisation in der Zeiteinheit von diesen Ionen eine kleinere Anzahl zur Entladung kommen, als wenn diese Nachlieferung momentan verlief, es wird also durch die Langsamkeit des Teilvorganges auch der an sich momentan verlaufende Entladungsvorgang verzögert, da die Materiallieferung für ihn verlangsamt wird. Es wird also die auf der Geschwindigkeit, mit welcher Ionen sich entladen, beruhende Stromstärke bei gegebenem Potential kleiner werden, wenn nur ein für den Elektrodenvorgang mitbestimmender Teilvorgang langsam verläuft, bzw. wird dann für bestimmten Stromstärke ein höheres Potential entsprechen müssen, als es im Fall wäre, wenn auch alle Teilvorgänge äußerst rasch verliefen. Verzögerte mechanische Nachlieferung von Ionen wirkt also in demselben Sinne wie verzögerte mechanische Nachlieferung durch langsame Diffusion.

Von der Richtigkeit der letzteren Schlüsse bezüglich Stromstärke und Potential überzeugt man sich auch durch folgende, sehr übersichtliche Betrachtungsweise von BERTHOLLET und W. NERNST¹⁾. Für die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen kann man ähnlich dem für die in einem Stromkreise herrschende Stromstärke maßgebenden Ohmschen Gesetz die folgende Beziehung aufstellen:

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{\text{Triebkraft der Reaktion}}{\text{Reaktionswiderstand}}.$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit, also die in der Zeiteinheit durch einen chemischen Vorgang umgesetzte Substanzmenge, ist danach um so größer, je höher die Triebkraft des reagierenden Systems, die Änderung der freien Energie bei dem Vorgange ist, und je kleiner die der Betätigung dieser Triebkraft entgegenstehenden Reaktionswiderstände sind.

Die Natur des Reaktionswiderstandes kennen wir zurzeit ebensowenig wie die des elektrischen Widerstandes von Metallen, doch wissen wir, daß die unter diesem Worte zusammengefaßten Einflüsse oft so mächtig sind, daß sie ein System von solcher Reaktionsfähigkeit wie z. B. Wasserstoff und Sauerstoff bei Zimmertemperatur im Knallgase reaktionslos machen, ganz so wie z. B. ein galvanisches Element, welches ohne Schließungskreis ist und nur von Luft umgeben, stromlos bleibt, da deren Leitungswiderstand sehr groß ist. Die Reaktionswiderstände werden stets durch Temperatursteigerung stark vermindert und können durch die Gegenwart gewisser Stoffe — im obigen Falle z. B. durch Platin-schwarz — bald sehr vermindert, bald auch erhöht werden. Diese Wirkungen sind die oben schon erwähnten katalytischen Beeinflussungen chemischer Vorgänge.

Da die Geschwindigkeit elektrochemischer Vorgänge und die Stromstärke sich gegenseitig bedingen, so wird diese für einen bestimmten Vorgang bei gegebener Triebkraft, welche hier dem Abstände des Potentials der polarisierten Elektrode vom Gleichgewichtspotential dieser Elektrode entspricht, um so kleiner sein, je größer die Reaktionswiderstände sind; bzw. eine bestimmte Stromstärke wird eine um so stärkere Polarisierung einer Elektrode erfordern, je größere Reaktionswiderstände dem an ihr durchzuführenden chemischen Vorgange entgegenstehen.

Zur Erläuterung dieser Verhältnisse können folgende Angaben²⁾ dienen; sie beziehen sich gerade auf die soeben erörterten Cyanidlösungen und zeigen, wie

im Sinne der Gleichung: $\text{CuCy}_2' + \ominus \rightarrow \text{Cu} + 2\text{Cy}'$. Ein derartiger Vorgang kann zu seiner Vollendung einer gewissen Zeit bedürfen, und muß sich in seinem Verlaufe ganz so gestalten, als ob die Kupferabscheidung so verlief, daß aus CuCy_2' zunächst Cu' mit beschränkter Geschwindigkeit gebildet, und dann momentan entladen würden.

¹⁾ Theoret. Chemie, 4. Aufl. S. 656. W. OSTWALD, Lehrb. d. allgem. Chem. II (2), S. 200.

²⁾ Nach Bestimmungen von G. COFFETTI und von F. SPITZER im Dresdener Laboratorium.

viel stärkere kathodische Polarisierungen hier zum Stromdurchgang, zur Metallabscheidung erforderlich sind, als in den Lösungen einfacher Salze, wo keine Verzögerung in der Nachlieferung der Ionen anzunehmen ist:

Stromdichte	Kathodenpotentiale in			
	Kupferlösungen		Zinklösungen	
	$n - CuSO_4$	$\frac{1}{10}$ -molar K_2CuCy_4	$n - ZnSO_4$	$\frac{1}{10}$ -molar K_2ZnCy_4
0 (Gleichgewichtspotential)	−0,302 Volt	+0,610 Volt	+0,795 Volt	+1,033 Volt
0,001 Amp/qcm	−0,25 „	+0,77 „	+0,84 „	+1,12 „
0,003 Amp/qcm	−0,23 „	+1,11 „	+0,86 „	+1,25 „

Man sieht, wie die zur Zinkabscheidung, noch mehr die zur Kupferabscheidung erforderlichen Kathodenpotentiale in Cyanidlösungen bei steigender Stromdichte sich von den Gleichgewichtspotentialen viel weiter entfernen als in Sulfatlösungen. Dabei findet die Abscheidung von Kupfer und Zink aus jenen Lösungen nur mit 60 bis 70 %, aus diesen aber mit fast 100 % statt; es ist also in Wirklichkeit dort die Stromdichte, mit der die Metallabscheidung sich vollzieht, noch geringer als die angegebene. Eine unter diesen Gesichtspunkten durchgeführte systematische Untersuchung der Metallabscheidung aus ihren Komplexsalzlösungen fehlt noch gänzlich.

Ihrer Natur nach vielleicht verschieden von den auf chemischen Reaktionswiderständen oder auf der Langsamkeit der Diffusion beruhenden Potentialsteigerungen sind die merkwürdigen Erscheinungen, welche bei der Elektrolyse an gasentwickelnden Elektroden oft sehr viel höhere Potentiale für einen Vorgang sich ausbilden lassen, als man nach dessen Eigenpotential erwarten sollte. Im folgenden Kapitel wird hiervon mehr die Rede sein.

5. Elektrolyse bei Anwesenheit verschiedener Kationen oder Anionen.

Bisher wurde bei den Betrachtungen über die Elektrolysenpotentiale nur das Vorhandensein einer Art von Kationen bzw. Anionen angenommen. Dieser Fall läßt sich streng genommen in wässriger Lösung nie ganz verwirklichen, da stets neben den Ionen der gelösten Stoffe mindestens diejenigen des Wassers vorhanden sind. Betrachten wir nun den Fall, daß die gleichzeitig anwesenden Ionen in nicht allzu verschiedener Konzentration vorliegen, daß mehrere Metallsalze in der Lösung zugegen sind. Wird jetzt eine von Null an steigende Spannung zwischen den Elektroden erzeugt, so wird Stromdurchgang erfolgen, sobald an jeder Elektrode dasjenige Potential erreicht ist, bei welchem das leichtest abscheidbare der vorhandenen Ionen entladen werden kann. Wären z. B. Zinkchlorid und Kadmiumsulfat gleichzeitig der Lösung zugesetzt worden, so sind, wie die Spannungsreihe lehrt, von den Kationen die des Kadmiums die leichter entladbaren, während, wie aus der von LE BLANC gemachten Beobachtung, daß stets das Chlorid eines Metalles eine geringere Zersetzungsspannung erfordert als das Sulfat, folgt, die zur Chlorabscheidung notwendige anodische Arbeit geringer ist als die zur Sauerstoffentwicklung aus Sulfatlösungen. Es wird also Elektrolyse beginnen, sobald an der Kathode das Kadmiumpotential, an der Anode das Chlorpotential erreicht ist, und sie wird Kadmium und Chlor liefern.

Dies Beispiel erläutert auch wiederholt den großen Unterschied zwischen Stromleitung und Elektrolyse. An ersterer nehmen alle vorhandenen Ionenarten nach Maßgabe ihrer Konzentration und Beweglichkeit teil, an letzterer aber nur eine gewisse, nach den Potentialverhältnissen sich ergebende Auswahl. Trotzdem

oben besprochenen Beispiel sowohl Zn^{++} wie Cd^{++} nach der Kathode, SO_4^{--} wie SO_4^{--} nach der Anode wandern, unterliegen zunächst nur die Cl^- der elektrolytischen Abscheidung.

Wie angenommen, diese beiden Ionenarten in nicht zu geringer Konzentration vorhanden, so wird zumal bei hinreichender Bewegung der Lösung größerer Stromstärke ihre Entladung ausschließlich vor sich gehen und Strombedarf decken. Wenn aber durch diese Abscheidungen der Elektrolyt mehr an Cl^- und Cd^{++} verarmt, so muß, wenn die Stromstärke konstant bleibt, schließlich das Kathodenpotential bis auf den zur Zn^{++} -Entladung erforderlichen Wert gesteigert werden, sobald die an der Kathode vorhandenen Cl^- mehr vollauf genügen, um die der Stromstärke entsprechende Metallmenge liefern. Jetzt wird sich neben Kadmium auch Zink abscheiden, und immer wachsendem Umfange, je mehr das Kadmium aus der Lösung entfernt wird. Ähnlich kann sich in dem gedachten Falle an der Anode dem Fortgange der Elektrolyse Sauerstoff beimischen. Die Vorgänge an den Elektroden sind aber dabei wieder ganz unabhängig voneinander.

Gesamtverlauf der Erscheinungen bei gleichzeitiger Anwesenheit etwa zweier Kationen, dem leichter entladbaren Kation I und dem schwerer entladbaren Kation II, kann durch nebenstehende Kurvenzeichnung (Fig. 60) dargestellt werden.

In ihr ist die Zeit, während die Elektrolyse bei konstanter Stromstärke verläuft, als Abszisse eingetragen, während die Ordinaten für die Kurve BC das Kathodenpotential, für die Kurve DFG aber die gesamte abgesetzte Menge von Kation I bezeichnen. Die Gerade DE stellt die Menge dar, welche von ihm nach der Zeit t den Elektrolyten gegangenen Strom ab-

geschieden sein müßte, die Gerade HG bezeichnet die insgesamt abgesetzte Menge des leichter abscheidbaren Kation I vorhandene Menge. Man sieht, wie das Kathodenpotential etwa konstant und zwar auf dem zur Entladung von Kation I genügenden Werte bleibt, und dieses in quantitativer Stromausbeute erzielt, bis dann seine Menge nicht mehr ausreicht, den Strombedarf zu decken. Das Potential auf den für Entladung von Kation II erforderlichen Wert hinaufsteigt, und nun wird die Stromausbeute an Kation II immer mehr steigt, die an Kation I immer mehr abnimmt und gegen Null konvergiert, indem dieses Kation schließlich vom Strom der Lösung entzogen wird¹⁾.

Eintritt der Mitentladung eines schwerer entladbaren Ions neben dem leichter entladbaren — wird nicht allein von der Konzentration, in welcher das leichter entladbare Ion in der Lösung enthalten ist, sondern vor allem von derjenigen, in welcher es dicht an der Kathode vorliegt, er wird also um so eher erfolgen, je höher die angewandte Stromstärke und je geringer die Bewegung des Elektrolyten ist, je mehr durch von Anfang an das Kathodenpotential dem zur Abscheidung des schwerer entladbaren Ions erforderlichen Betrage liegt.

Die Beispiele mögen diese für praktische Elektrolysen sehr wichtigen Befunde erläutern. Sei als Elektrolyt eine 0,5 prozentige Kupfersulfatlösung (normal) gegeben, welche durch freie Schwefelsäure etwa 0,1-normal ist,

gl. J. SÄGRIST, Zeitschr. anorg. Ch. 26, 273 (1901), auch Zeitschr. Elektroch. 7, 268

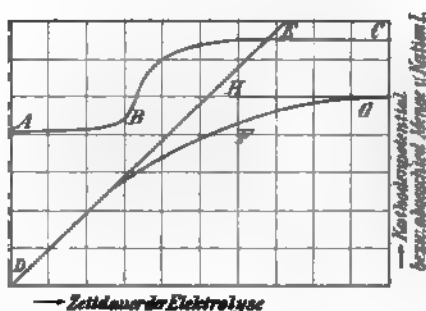


Fig. 60.

so ist die Kathode um etwa 0,32 Volt stärker zu polarisieren, wenn statt oder neben Kupfer auch Wasserstoff abgeschieden werden soll. Diese Steigerung des Potentials würde einer Verminderung der Cu^{++} -Konzentration an der Kathode auf 10^{-12} -normal entsprechen; sobald eine so weitgehende Verarmung an Cu^{++} nach Abscheidung der in jedem Augenblick an die Kathode diffundierenden Cu^{++} eintreten kann, ist auch die Möglichkeit der H^+ -Entladung gegeben. Ist die Kathode eine horizontale Quecksilberfläche, so tritt bei völliger Ruhe des Elektrolyten und bei $D_K = 0,0935$ Amp/qcm bereits zu Beginn der Elektrolyse eine $\frac{1}{4}$ der Strommenge entsprechende Wasserstoffentwicklung ein, während diese bei $D_K = 0,03$ Amp/qcm noch nicht bemerkbar ist. Sie kann aber auch im ersteren Falle durch Bewegung der Lösung wieder beseitigt werden, doch muß hierfür ein dicht über der Kathode angebrachter, rotierender Rührer etwa 540 Umdrehungen in der Minute machen¹⁾.

Ist die Kathodenoberfläche aber nicht glatt, so ist die Beseitigung allzu hoher Konzentrationsänderungen an einer Elektrode viel leichter. Silber scheidet sich aus salpetersaurer Lösung in Nadeln, also mit sehr beträchtlicher Oberfläche, ab. Enthält ein Elektrolyt 0,5 % Ag, 5,0 % Cu als Nitrate und 3 % freie Salpetersäure, so wird bei $D_K = 0,02$ Amp/qcm sowohl an wagerecht wie an senkrecht gestellter Kathode nur Silber abgeschieden. Bei 0,03 Amp/qcm genügt bei gewöhnlicher Temperatur auch bei horizontaler Anordnung der Kathode am Boden des Elektrolysiergefäßes die durch das Aufsteigen der entsilberten Lösung veranlaßte Flüssigkeitsströmung, um ein Mitausfallen des Kupfers und den begleitenden Spannungsanstieg von etwa 0,3 Volt zu verhindern. An senkrecht gestellter Kathode aber fällt kupferhaltiges Silber aus, da hier die an Silber verarmte Lösung längs der Kathode aufsteigt; doch genügt schon ein mit der Hand auszuführendes und zwar zweckmäßig horizontal längs der Kathode hin und her gehendes Rühren, um wieder bei vermindertem Potential reines Silber zu erhalten²⁾.

In ähnlicher Weise beeinflußt oft die Elektrodenanordnung und die Art der Bewegung des Elektrolyten ähnlich wie die Stromdichte den Gang von Elektrolysen. Sobald diese selbst lebhafte Gasentwicklung gibt und damit von selbst starke Flüssigkeitsbewegung veranlaßt, müssen die ersteren Einflüsse gegenüber dem der Stromdichte zurücktreten.

6. Der Reststrom, Depolarisatoren.

Die bisherigen Betrachtungen über Zersetzungspotentiale gingen stets von der Auffassung aus, daß, solange eine Elektrode nicht das Potential erreicht hat, welches der an ihr abzuscheidende Stoff gegen den vorhandenen Elektrolyten zu eigen hat, diese Abscheidung ganz ausgeschlossen sei. Das ist nun aber nur dann zutreffend, wenn der abzuscheidende Stoff sich bereits vor der Elektrolyse auf der betreffenden Elektrode befindet, und wenn er gegen den Elektrolyten nur ein einziges Gleichgewichtspotential bei gegebener Temperatur aufweist, wie es die Metalle tun. Für das Potential solcher Stoffe aber, welche wie etwa die Halogene, als freie Elemente mit wechselnder Konzentration im Elektrolyten und an der Elektrode auftreten können, sahen wir, daß die Nernstsche Formel

$$- \varepsilon = \frac{0,0002 T}{2} \log k \frac{c_{X_2}}{(c_{X'})^2}$$

gegenüber dem gleichen Elektrolyten, also dem gleichen Betrage von $c_{X'}$, für wechselnde Werte der Konzentration des freien Halogens, also von c_{X_2} , sehr verschiedene Potentiale erwarten läßt. Daraus folgt, daß ein Halogen auch bei

¹⁾ H. SAND, Zeitschr. phys. Ch. 35, 641 (1900).

²⁾ Im Dresdener Laboratorium ausgeführte Versuche von A. CHILESOTTI.

an verschiedenen Potentialen abgeschieden werden kann; doch hat der Verlauf der Abscheidung seine Besonderheiten, solange noch nicht das der mit dem freien Halogen gesättigten Lösung entsprechende Potential erreicht ist.

Denken wir uns, es werde eine in eine Salzsäurelösung tauchende Platinelektrode (etwa gegenüber einer mit Wasserstoff vorher gesättigten und auf dem Wasserstoffentwicklung erforderlichen Potential gehaltenen Kathode) auf ein Potential polarisiert, welches etwa 0,1 Volt unter dem der Sättigung dieser Lösung mit Chlor entsprechenden liegt, so wird Stromdurchgang erfolgen, so lange bis an der Elektrode die zu diesem Potential gehörende kleine Konzentration des freien Chlors erzeugt ist. Dieser Zustand wird schnell erreicht sein und weiteren Stromdurchgang zunächst ausschließen; es wird also nur ein kurzer Stromstoß erfolgen. Damit wäre die Erscheinung beendet, wenn die kleine Menge des Chlors an der Elektrode abgeschiedenen freien Chlors hier verharrete. Da es aber dauernd in die weitere Lösung fortdiffundiert, wird nach dem ersten Stromstoß die Stromstärke nicht völlig auf Null herabgehen, sondern nur auf einen freilich sehr kleinen Wert sich vermindern, welcher offenbar von der Geschwindigkeit abhängt, mit welcher das freie Chlor aus der Elektrodennähe fortdiffundiert, und mit der es vom Strome nachgeliefert werden muß, soll das Potential der Anode konstant bleiben. Solche Ströme nennt man Restströme¹⁾. Steigert man nun das Anodenpotential, aber immer noch ohne das der Chlorsättigung entsprechende Potential zu erreichen, so wird nun ein kräftigerer Stromstoß als vorher erfolgen, aber alsbald wieder die Stärke des Stromes auf einen kleinen, aber dem zuerst schließlich erreichten etwas überlegenen Wert herabgehen, der wieder nur von den Diffusionserscheinungen beherrscht wird und nicht ohne Rücksicht auf diese beliebig gesteigert werden kann. Erst wenn das der Sättigung der Lösung mit Chlor entsprechende Potential der Anode erteilt ist, kann dauernd Strom von reichlicherem Betrage die Elektrode passieren. Denn sobald jetzt die Lösung mit Chlor gesättigt ist, entweicht dieses in die Atmosphäre und macht beliebig rasch vom Strome nachgelieferten Mengen Platz. Bei Jodwasserstofflösungen ist ähnlich das Anodenpotential, von welchem ab größere Stromstärken dauernd von der Anode in die Lösung treten können, durch den Beginn der Kristallisation des Jods bestimmt.

Was hier vom Chlor dargetan wurde, gilt offenbar für alle elektrolytisch abgeschiedenen Gase, also insbesondere auch für Wasserstoff und Sauerstoff, von denen im folgenden Kapitel eingehend zu handeln sein wird. Wäre es nun möglich, z. B. die Konzentration des freien Wasserstoffs an der Elektrode, welche ja stets auch mit einer entsprechenden in der Elektrode korrespondiert, sehr schnell immer wieder zu vermindern, bevor das zur Entwicklung freien Wasserstoffs erforderliche Potential erreicht ist, so würde auch unterhalb dieses Potentials reichlicher Stromdurchgang unter Entladung von Wasserstoffionen möglich sein. Die Diffusion des gelösten Wasserstoffs läßt sich in einem hierzu ausreichenden Maße nicht beschleunigen. Dagegen besteht die Tatsache, daß viele sauerstoffreiche Körper, Oxydationsmittel, elektrolytisch in einer Kathode abgeschiedenen Wasserstoff von sehr kleinen Drucken mit großer Geschwindigkeit chemisch verbrauchen können, indem sie von ihm reduziert werden. Die Gegenwart derartiger Depolarisatoren erlaubt dann, daß eine Lösung, welche ohne solche Körper erst bei dem zur Wasserstoffentwicklung aus ihr ausreichenden Kathodenpotential reichlichen Stromdurchgang erlauben würde, das schon bei einem erheblich niederen Potential tut; statt gasförmigem Wasserstoff wird dann vom Strome an der Kathode ein Reduktionsprodukt und Wasser geliefert. Ganz ähnlich kann auch die elektrolytische Sauerstoffentwicklung durch Reduktionsmittel eine Depolarisation erfahren, indem der Strom oxydierende Wirkungen an der Anode hervorruft. Auf

¹⁾ Zu ihrer Theorie vgl. H. DANNEEL, Zeitschr. Elektroch. 4, 211 und 227 (1897).

die sehr wichtigen Erscheinungsreihen der elektrolytischen Reduktion und Oxidation wird in späteren Kapiteln näher einzugehen sein.

Im Gegensatz zu diesem Verhalten der Gase stehen, wie gesagt, die Metalle. Aber bei näherem Zusehen erscheint dieser Unterschied nur als ein relativer. Ein reines Metall gibt allerdings gegenüber einem bestimmten Elektrolyten und bei gegebener Temperatur nur einen einzigen Potentialwert, da es hinsichtlich seiner Konzentration ganz genau definiert ist. Wird aber ein Metall auf einem als Kathode dienenden fremden Metall, z. B. Zink auf Platin, vom Strome niedergeschlagen, so kann es sich mit diesem legieren, in seiner Oberflächenschicht sich mit allmählich zunehmender Konzentration lösen. Hierzu werden wiederum Kathodenpotentiale ausreichen, welche unter dem im Zustande der Reinheit von dem niedergeschlagenen Metalle gegen die Lösung gezeigten Gleichgewichtspotentiale liegen. Da die Diffusion in festen Stoffen nur äußerst träge erfolgt, können es freilich nur sehr kleine Metallmengen sein, welche auf solche Weise in veränderlicher Konzentration vom Strome abgeschieden werden. Tatsächlich hat auch A. OVERBECK¹⁾ nachgewiesen, daß ein Platinblech, auf welchem nur Spuren eines Metalles galvanisch niedergeschlagen sind, ein Potential zeigt, welches unter dem des reinen Metalles liegt. Man wird also auch das Auftreten kleiner Stromstöße, sowie äußerst kleiner Restströme beobachten, wenn man an einer aus einem fremden Metall bestehenden Kathode eine Metallsalzlösung mit allmählich gesteigerten, aber unterhalb des Eigenpotentials des niedergeschlagenen Metalles liegenden Kathodenpotentialen zu elektrolysieren sucht. In stärkerem Maße kann die depolarisierende Wirkung eines Metalles auf die Abscheidung eines anderen offenbar dann hervortreten, wenn die Oberfläche des ersteren immer wieder erneuert wird; dies ist der Fall, wenn auch das erstere Metall in der Lösung vorhanden ist und aus dieser neben dem anderen vom Strome gefällt wird. Dieser auch praktisch wichtige Fall wird im folgenden an mehrfachen Beispielen hervortreten (Kap. 11, 1 b; Kap. 12, 2 b, II)²⁾.

¹⁾ Wied. Ann. 31, 337 (1887).

²⁾ Vgl. auch W. REINDERS, Zeitschr. phys. Ch. 42, 225 (1903).

Kapitel 10.

Die elektrolytische Abscheidung von gasförmigem Wasserstoff und Sauerstoff.

1. Die Zersetzungsspannung des Wassers.

Viele Elektrolyte, wie die Lösungen zahlreicher Säuren und Basen, geben an unangreifbaren Elektroden als einzige Produkte der Elektrolyse freien Wasserstoff und Sauerstoff, also die Bestandteile des Wassers. Diese elektrolytischen Vorgänge sind also die Umkehrung der Erscheinungen in der Wasserstoff-Sauerstoff-Gaskette, in welcher, wie wir oben (S. 126) sahen, Wasserstoff und Sauerstoff unter Wasserbildung verschwinden und gleichzeitig eine EMK von etwa 1,06 Volt geliefert wird. Diese ergab sich nach der Erfahrung wie nach der Theorie als unabhängig von der Art des Elektrolyten, sofern dieser nur die Lösung einer Säure oder einer Basis ist.

Daraus würde folgen, daß auch die elektrolytische Wasserzersetzung bei Beginn von 1,06 Volt an zwei in eine beliebige Säure oder Basis tauchende Platinelektroden einsetzen müßte, wenn die elektromotorisch wirksame Wasserbildung ein umkehrbarer Vorgang ist. Daß letztere Voraussetzung zutrifft, kann nicht bezweifelt werden, da die Berechnung der EMK der Wasserstoff-Sauerstoffzelle aus ihrem Temperaturkoeffizienten — 0,0014 und der Wärmetönung der Reaktion $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2 \times 67520 \text{ cal}$ nach der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung den beobachteten Wert gibt¹⁾; dies besagt, daß die als Voraussetzung für die Anwendung jener Gleichung erforderliche Umkehrbarkeit des stromföhrnden Vorganges tatsächlich besteht.

Der Versuch dagegen zeigt, daß der Eintritt einer merklichen elektrolytischen Zerlegung des Wassers in Wasserstoff- und Sauerstoffgas meistens eine höhere Spannung erfordert als 1,06 Volt. v. HELMHOLTZ²⁾ fand, daß zwischen zwei glatten Platinelektroden, welche in Schwefelsäure tauchten, während diese Zelle an ein Manometer angeschlossen und mit Knallgas gefüllt war, bei 10 mm Hg-Druck in der Zelle 1,64 Volt und bei 742 mm Hg-Druck 1,775 Volt erforderlich waren, damit das Knallgas in der Zelle unter Bläschenbildung in Umlauf geriet, freilich sehr langsamem Strome an den Elektroden sich entwickelte.

Den zweiten Teil der für die elektrolytische Wasserzersetzung aufgestellten theoretischen Forderungen, daß nämlich die hierzu notwendige Spannung unabhängig von der Natur der angewandten Säure oder Basis sein müsse, fand gegen LE BLANC³⁾ bestätigt, als er die Zersetzungsspannungen für die Lösungen verschiedener Säuren und Basen nach seinem im vorausgehenden Kapitel (S. 161) dargelegten Verfahren ermittelte. Zwischen glatten Platindrähten fand er für die Normal-

¹⁾ F. J. SMALE, Zeitschr. phys. Ch. 14, 577 (1894); L. GLASER, Zeitschr. Elektroch. 4, 353 (1898).

²⁾ Ber. d. Berl. Akad. 1887, 749.

³⁾ Zeitschr. phys. Ch. 8, 299 (1891).

lösungen von folgenden der benutzten Stoffe als Zersetzungsspannung die Werte

Schwefelsäure	1,67 Volt	Trichloressigsäure	1,51
Salpetersäure	1,69 "	Natronlauge	1,69
Phosphorsäure	1,70 "	Kalilauge	1,67
Monochloressigsäure	1,72 "	Ammoniak	1,74
Dichloressigsäure	1,66 "	$\frac{1}{4}$ - <i>n</i> -Methylamin	1,75
Malonsäure	1,69 "	$\frac{1}{2}$ - <i>n</i> -Diäthylamin	1,68
Überchlorsäure	1,65 "	$\frac{1}{8}$ - <i>n</i> -Tetraäthylammonium-	
<i>d</i> -Weinsäure	1,62 "	hydrat	1,74

Aus diesen Messungen folgt, daß, solange keine anderen Produkte Wasserstoff und Sauerstoff an den Elektroden vom Strome geliefert werden, die Zersetzungsspannung zur Zersetzung des Wassers an glatten Platinelektroden im Mittel 1,68 Volt beträgt.

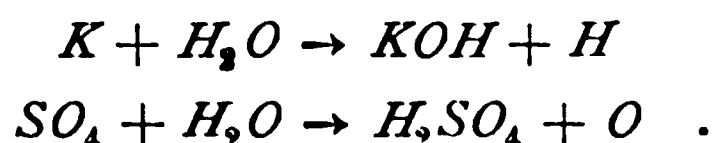
Daß für Säuren und Basen dieser Wert im gleichen Maße zutrifft, ist ein Beweis dafür, daß der Weg, auf welchem Wasserstoff und Sauerstoff aus ihnen abgeschieden werden, der gleiche ist. Das kann aber kein anderer sein, als daß es die Ionen des Wassers sind, welche bei beginnendem Stromdurchgange entladen werden. Eine auf diesen Vorgängen beruhende elektrolytische Wasserzersetzung bezeichnet man als primär. Als Kationen kommen dafür nur die H^+ in Frage, als Anionen aber sowohl O^{2-} als auch OH^- . Von diesen gehen, zufolge den bei Besprechung der Wasserstoff-Sauerstoff-Kette gegebenen Ausführungen, unmittelbar nur die O^{2-} in freien Sauerstoff über. Da aber beide Arten der Anionen des Wassers durch das Gleichgewicht $O^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2OH^-$ in Beziehung zueinander stehen, so sind sie in den in diesem Gleichgewicht nebeneinander bestehenden Konzentrationen gleich leicht entladbar, und man kann sich vorstellen, daß entweder nur die O^{2-} entladen und aus OH^- immer wieder nachgebildet werden, oder daß beide Anionen gleichzeitig entladen werden, wobei die OH^- nach der Gleichung $2OH^- + 2H^+ \rightarrow O + H_2O$ freien Sauerstoff liefern müßten¹⁾. Da letzteren stark überwiegen, führt man in vereinfachter Form die primäre Sauerstoffentwicklung gewöhnlich allein auf OH^- -Entladung zurück; dieser Darstellung wollen wir uns auch im folgenden bedienen.

In den Säuren sind die H^+ in mehr oder weniger erheblichem Maße vorhanden, dagegen ist hier die Konzentration der OH^- sehr gering und dadurch deren Entladung erschwert, während in Alkalilösungen gerade diese Ionen überwiegen, die Konzentration der H^+ aber entsprechend gering und ihre Abscheidung dadurch einen größeren Arbeitsaufwand erfordert. Da aber für gegebene Temperatur stets $c_{H^+} \times c_{OH^-}$ im Wasser (S. 86) konstant ist, wird in saurer oder alkalischer Lösung stets die Arbeit zur Wasserstoffentwicklung in dem Maße erleichtert oder erschwert, als die Arbeit zur Sauerstoffentwicklung größer oder kleiner wird, die Summe beider Arbeitsbeträge muß also die gleiche sein, wenn die elektrolytische Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff primär erfolgt.

Die Konzentration des H^+ in *n*-Alkalilauge und diejenige von OH^- in Normallösungen starker Säuren ist von der Größenordnung 10^{-14} (S. 108). Sollten in so verdünnter Lösung diese Ionen mit beliebiger Stromstärke entladen werden, so müßte die von ihnen vorhandene kleine Menge mit sehr hoher Geschwindigkeit aus dem Wasser wieder zurückgebildet werden können, anderenfalls müßte in Alkalilauge das Kathoden-, in Säurelösungen das Anodenpotential so hoch gesteigert werden, bis dort die in großer Menge vorhandenen Alkali-Ionen, hier die vorliegenden Säureanionen neben den Ionen des Wassers in einem der Stromstärke entsprechenden Umfange mit entladen werden können. Tatsächlich findet auch bei solcher Potentialsteigerung statt, und wie wir später (Kapitel 11, 1 und 15, 1, c, 1)

¹⁾ Über eine andere Auffassung hierüber s. u. S. 184.

er darlegen werden, haben wir triftige Gründe zu der Annahme, daß bei as höherer Stromdichte aus Alkalilauge kathodisch Alkali-Ionen, aus Säure-ungen Säureanionen vom Strome entladen werden. Die dabei erhaltenen scheidungsprodukte sind aber ganz unbeständig und setzen sich, wie man an-
men muß, unmittelbar an der Elektrode alsbald mit dem Wasser um, z. B.



is entsteht also auf diese Weise in Alkalilösung wieder Alkali und in Säure-
lösung wieder Säure und daneben dieselben gasförmigen Produkte, wie sie auch
primär durch Abscheidung der Ionen des Wassers entstanden wären. Nur der
Weg, auf welchem sie hier entstehen, ist ein anderer; man bezeichnet die auf
diesem Umweg als vor sich gehend zu denkende Abscheidung der Bestandteile
des Wassers als die sekundäre. Ihren Eintritt werden wir bei höherer Strom-
dichte in Alkalilösung an der Kathode, in Säurelösung an der Anode annehmen
dürfen, während primäre Knallgasbildung nur wenig über der Zersetzungsspannung
des Wassers bei den dort möglichen kleinen Stromdichten statthaben wird.

Ebenso wie die Lösung einer Sauerstoffsäure oder einer Basis wird auch
eine anfangs neutrale Lösung eines Alkalisauerstoffsalzes unter Entwicklung von
Wasserstoff und Sauerstoff elektrolysiert. Unter den Umständen, unter welchen
diese Gase aus Säuren und Basen primär abgeschieden werden, also in der Nähe
der Zersetzungsspannung, wird dies hier auch geschehen. Dann aber hinterlassen
die H^+ im Elektrolyten OH^- ; da in dieser Alkali-Ionen vorhanden sind, enthält also
die Lösung an der Kathode jetzt die Ionen eines Alkalihydrats, die Lösung wird
hier alkalisch. Ähnlich tritt durch die von ihren OH^- verlassenen H^+ an der
Anode freie Säure auf. Die Entstehung von Alkali und Säure bei der Elektrolyse
von Neutralsalzlösungen findet damit ihre Deutung. Wenn nun aber außer H_2
und O_2 noch Alkali und Säure vom Strome erzeugt werden, ist hierzu eine be-
stimmte Arbeitsgröße erforderlich, was man auch daraus alsbald ersieht, daß in
diesem Falle eine Säure-Alkali-Kette (S. 108) sich dem elektrolysierenden Strome
entgeschaltet und ihre Überwindung zu der für die Entwicklung von H_2 und O_2
benötigten Spannung hinzutritt. Demgemäß fand LE BLANC für die Zersetzungs-
spannung der Alkalisalze starker Säuren 2,20 Volt, ein Wert, welcher natürlich für
die Alkalisalze schwächerer Säuren je nach der H^+ -Konzentration, welche diese
Säuren erlauben, ein wechselnder sein wird. Bei höheren Stromdichten werden
wir gemäß obigen Ausführungen bei der Elektrolyse von Alkalisalzlösungen an
beiden Elektroden sekundäre Gasentwicklung annehmen dürfen.

Die merkwürdige Tatsache, daß die zur elektrolytischen Abscheidung von
Wasserstoff und Sauerstoff an Platindrähten erforderliche Spannung viel höher ist
als die EMK der Wasserstoff-Sauerstoff-Kette, hat zahlreiche Experimentalunter-
suchungen veranlaßt, welche auf die Deutung dieses auffallenden Unterschiedes
hinarbeiteten. Danach darf man zurzeit die Sachlage im wesentlichen folgender-
maßen zusammenfassen:

Legt man an zwei kleine Platinelektroden, welche in luftfreie Schwefelsäure
tauchen, eine von Null ab wachsende Spannung an, so beladen sie sich alsbald
mit winzigen Mengen von Wasserstoff und bzw. Sauerstoff, deren Vorhandensein
A. P. SOKOLOV¹⁾ schon bei einer äußeren Spannung von nur 5 Millivolt nachweisen
konnte. Wenn nun diese Spannung gesteigert wird, so erhöhen sich damit auch
die Drucke, mit denen freier Wasserstoff und Sauerstoff in den Elektroden gelöst
sind. Die Überwindung von Atmosphärendruck, also dauernde Entwicklung gegen
diesen Druck, ist aber nicht zu erwarten, solange noch nicht die Spannung von
0,06 Volt an die Elektroden angelegt wird. Sobald dieser Wert überschritten

¹⁾ Wied. Ann. 58, 209 (1896).

wird, sollte nun alsbald die Stromstärke stark ansteigen, indem Wasserstoff und Sauerstoff an den Elektroden frei würden. Tatsächlich erfolgt jetzt auch ein im Vergleich zu den vorher auftretenden sehr kleinen Restströmen verstärkter, aber immerhin nur recht geringfügiger Stromdurchgang, wie zuerst v. HELMHOLTZ feststellte¹⁾. Eine gewisse Verstärkung erfährt dieser Strom, wie LE BLANC²⁾ gefunden hat, wenn man statt glatter Platinelektroden platiniierte Elektroden anwendet.

Untersucht man, während die elektrolysierende Spannung gesteigert wird, die Lage der Einzelpotentiale der Elektroden, wie es besonders von NERNST und GLASER³⁾ nach dem im vorigen Kapitel (S. 163) erörterten Knickpunktverfahren geschehen ist, so findet man, daß an der Kathode lebhafterer Stromdurchtritt erfolgt, sobald ihr Potential gegen den Elektrolyten denjenigen Wert zeigt, welchen eine mit Wasserstoff von Atmosphärendruck beschickte Wasserstoffelektrode besitzt, und daß an ihr, wenn sie etwa aus einer kleinen Spitze besteht, wenig über diesem Potential Wasserstoffbläschen auftreten, daß also die Wasserstoffentwicklung nahezu umkehrbar an einer Platinkathode vor sich geht.

Anders ist es mit dem Potential der Anode: steigert man die angelegte Spannung über 1,06 Volt hinaus, so ist es, wie zuerst LE BLANC nachwies, lediglich die Anode, deren Potential dadurch eine Steigerung erfährt und mit der fortgesetzt vergrößerten äußeren Spannung anwächst, während zugleich, aber sehr langsam, auch die Stärke des Stromdurchtritts zunimmt. Erlangt dabei das Anodenpotential einen Wert, welcher um 1,68 Volt negativer liegt als das Potential einer in die gerade vorliegende Säure- oder Basislösung tauchenden Wasserstoffelektrode, so beginnt Sauerstoffgas in kleinen Bläschen an der Anode zu erscheinen und der Stromdurchgang nimmt aufs neue an Lebhaftigkeit zu; der Stromdurchgang an der Anode erleidet also sowohl in der Nähe von 1,06 Volt wie besonders bei 1,68 Volt eine erhebliche Zunahme. Es ist wesentlich die Entwicklung des Sauerstoffs in die Atmosphäre, welche bei der elektrolytischen Zersetzung des Wassers ein weit höheres Anodenpotential verlangt, als es dem Potential einer Sauerstoffelektrode unter Atmosphärendruck entspricht, und welche dadurch den hohen Betrag der Zersetzungsspannung des Wassers bedingt.

Auch die geringen Ströme, welche etwa Schwefelsäure durchfließen, während das Anodenpotential die Werte von $-1,06$ bis $-1,68$ Volt durchläuft, erzeugen an der Anode freien Sauerstoff. Seine Menge ist aber wegen der Kleinheit der Ströme so gering, daß sie im Elektrolyten gelöst bleibt und in diesem immer von der Anode wieder abdiffundieren kann, ehe die Lösung hier mit Sauerstoff gesättigt ist. Gelangt dieser Sauerstoff an die Kathode, so verbindet er sich mit dem hier frei werdenden Wasserstoff und zwar zu Wasserstoffsuperoxyd, der stets als erstes Produkt der Verbrennung des Wasserstoffs auftretenden Verbindung. Dieser Körper, dessen Entstehung zuerst von M. TRAUBE⁴⁾ bei der Wechselwirkung von gelöstem Sauerstoff und elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff beobachtet wurde, entsteht bei 1,1 Volt während der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure in einer $\frac{8}{9}$ der hierbei die Säure durchfließenden kleinen Stromstärke entsprechenden Menge; mit zunehmendem Anodenpotential wird zwar die Menge gelösten Sauerstoffes größer und damit auch die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds im Elektrolyten, doch steigt diese jetzt so weit, daß es an der Kathode immer reichlicher zu Wasser reduziert wird, seine Stromausbeute dadurch immer kleiner wird⁵⁾. Durch die Wasserstoffsuperoxydbildung wird also der sehr kleine Gesamtbetrag des von etwa 1,06 Volt an entwickelten Wasserstoffgases noch erheblich vermindert. Bei einem

¹⁾ Ber. d. Berl. Akad. 1873, 587; 1883, 647.

²⁾ Zeitschr. phys. Ch. 12, 333 (1893).

³⁾ Zeitschr. Elektroch. 4, 374, 397, 424 (1898).

⁴⁾ Ber. d. D. chem. Ges. 15, 2434 (1882).

⁵⁾ F. RICHARZ und C. LONNES, Zeitschr. phys. Ch. 20, 145 (1896).

den Druck, welcher erheblich kleiner ist als der einer Atmosphäre, entweicht bei 1,07 Volt, wie SOKOLOW¹⁾ fand, aus 25prozentiger Schwefelsäure dauernd Gas; dessen Menge war aber so klein, daß sie nach 16 Monaten erst eine Steigerung von 2,53 mm Quecksilberdruck in dem benutzten Apparat bewirkte. Erst wenn oberhalb 1,68 Volt der entladene Sauerstoff gasförmig entweicht, wird der Verbrauch des Wasserstoffs verhältnismäßig, und der weitaus größte Teil des vom Strome entladene Wasserstoffs entweicht sich auch gasförmig.

Die Gründe für die hohe, zur elektrolytischen Entwicklung von Sauerstoff Wasserstoff aus dem Wasser erforderlichen Spannung dürfen also darin gesetzt werden, daß der elektrolytischen Abscheidung des Sauerstoffs sehr beträchtliche Hindernisse entgegenstehen, welche bei einem Anodenpotential, bei welchem dem Eigenpotential des Sauerstoffes von Atmosphärendruck bereits lebhaftestoffentwicklung möglich wäre, diese zu einer äußerst langsamen machen, erst durch eine Steigerung des Anodenpotentials um etwa 0,6 Volt so weit überwinden sind, daß freier Sauerstoff an einer Platinanode sichtbar wird.

2. Die Überspannung bei der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung.

Die elektrolytische Wasserstoffentwicklung kann, wie oben gesagt, bei einem Potential beginnen und regelmäßig weiter verlaufen, welches dicht am Potential der Wasserstoffelektrode gegen den gleichen Elektrolyten liegt, sie kann also durchaus umkehrbarer Weise stattfinden. Es hat sich aber herausgestellt, daß es durchaus nicht allgemein gilt, sondern nur bei Anwendung platinierter Kathoden genau zutrifft. An Kathoden aus anderem Material bedarf es zur Einleitung der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung stets einer Spannung, welche mehr oder weniger über dem an platinierter Elektrode für den gleichen Zweck benötigten Potential liegt. Den Abstand des zum Beginn der Wasserstoffentwicklung wirklich erforderlichen Potentials von dem für diesen Vorgang zu erwartenden Mindest-Potential der umkehrbaren Wasserstoffentladung hat W. A. CASPARI²⁾, welcher diese Erscheinungen zuerst näher untersuchte, als die Überspannung des Wasserstoffs an dem betreffenden Kathodenmaterial bezeichnet. Er findet diese Werte, indem er Elektroden meist aus kurzen, dünnen Drähten, anwendet und sie so lange aufsteigend kathodisch polarisiert, bis eben an ihnen die ersten Wasserstoffbläschen sichtbar werden, und jetzt das Kathodenpotential mißt und es mit dem zur umkehrbaren Wasserstoffentwicklung benötigten Potential vergleicht. Diese leicht durch Zufälligkeiten aller Art getrübbten Messungen hat E. MÜLLER³⁾ wiederholt, sie aber auch durch die nach dem Knickpunktverfahren vorgenommene objektive Feststellung des Kathodenpotentials im Augenblick des lebhafteren Eintretens der Elektrolyse kontrolliert. In etwas größerem Umfange haben später COEHN und K. DANNENBERG⁴⁾ auf dem letzteren Wege die Frage aufs neue experimentell untersucht. Im folgenden sind die bei den einzelnen Messungen in $\frac{1}{11}$ -n- H_2SO_4 erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt; nur der Wert für Eisen ist gegen Natronlauge bestimmt.

Zieht man, zumal die im allgemeinen gut übereinstimmenden Ergebnisse von E. MÜLLER und von COEHN und DANNENBERG in Betracht, so ergibt sich, daß der Wasserstoff — abgesehen vom Palladium, bei welchem die Bildung von Palladiumwasserstoff das Entladungspotential herabdrückt und erst der spätere

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Zeitschr. phys. Ch. 30, 89 (1899).

³⁾ Zeitschr. anorg. Ch. 26, 1 (1900).

⁴⁾ Zeitschr. phys. Ch. 38, 609 (1901).

Kathodenmaterial	Überspannung des Wasserstoffs nach dem Auftreten erster Bläschen bestimmt		Überspannung des Wasserstoffs nach dem Knickpunktverfahren bestimmt	
	von CASPARI	von E. MÜLLER	von E. MÜLLER	von COEHN und DANNENBERG
<i>Pt</i> platinisiert	0,005 Volt	0,01 Volt	—	0,000 Volt
<i>Au</i>	0,02 „	0,06 „	—	0,05 „
<i>Fe</i> (in <i>NaOH</i>)	0,08 „	—	—	0,03 „
<i>Pt</i> poliert	0,09 „	0,07 „	—	—
<i>Ag</i>	0,15 „	0,05 „	0,1 Volt	0,07 „
<i>Ni</i>	0,21 „	0,03 „	—	0,14 „
<i>Cu</i>	0,23 „	0,03 „	— 0,02 „	0,19 „
<i>Pd</i>	0,46 „	0,24 „	—	— 0,26 „
<i>Cd</i>	0,48 „	—	—	—
<i>Sn</i>	0,53 „	0,43 „	—	—
<i>Pb</i>	0,64 „	0,35 „	—	0,36 „
<i>Zn</i>	0,70 „	—	—	—
<i>Hg</i>	0,78 „	0,42 „	—	0,44 „

Zerfall dieser Legierung die Wasserstoffentwicklung erlaubt — an den edleren Metallen und am Eisen und Nickel eine verhältnismäßig kleine, an den edleren Metallen *Cd*, *Sn*, *Pb*, *Zn* sowie am Quecksilber eine recht beträchtliche Überspannung braucht, um zur elektrolytischen Abscheidung zu gelangen.

Wie aber schon der Unterschied des platinieren und glatten Platins zeigt, hängt die Überspannung nicht allein vom Material sondern auch von der Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden ab und ist, wie E. MÜLLER auch für Silber und Zink, STRASSER und GAHL¹⁾ an Blei nachwiesen, an glatten Elektroden stets größer als an rauhen oder feinverteilten Metallen.

Was die Begründung der Überspannung anlangt, so sei zunächst darauf hingewiesen, daß, soweit es sich um unedlere Metalle handelt, die Natur der Erscheinungen wenigstens teilweise darin erblickt werden kann, daß die Eigenpotentiale dieser Metalle positiver sind als das des Wasserstoffes. Damit ein Metall aus der Lösung an ihnen abgeschieden werden kann, muß offenbar der vor der Lösung an den Metallen nach der Lösung wirkende Lösungsdruck erst überwunden werden, eine aus unedlem Metall bestehende Kathode muß auf ein mindestens ein wenig über dem Eigenpotential des Metalles liegendes Potential polarisiert werden, damit an ihr Elektrolyse, also Wasserstoffentwicklung, stattfinden kann. Vergleichen wir hiermit die auffallende Höhe der Überspannung an *Sn*, *Cd*, *Pb*, *Zn* und einigermaßen verständlich wird, so ist doch einerseits die Überspannung durch nicht überall ganz parallel mit den Eigenpotentialen der gedachten Metalle, andererseits würde die Überspannung am Quecksilber auf diese Weise keine Deutung erfahren. Es kommen hier noch andere wichtige Gründe in Betracht, von denen weiter unter die Rede sein wird.

Würde nun das Potential, auf welches die Überspannung den Beginn der Wasserstoffentwicklung verlegt, für diese die gleiche Bedeutung haben wie etwa das Potential, an welchem ein Metall auf der Kathode eben niederschlagen wird, für die Metallabscheidung hat, so müßte das Potential der wasserstoffentwickelnden Kathode bei höherer Stromdichte vom Potential

¹⁾ Zeitschr. Elektroch. 7, 11 (1900).

as der Wasserstoffentwicklung an etwa mit dem Logarithmus der Stromdichte, sehr wenig, ansteigen. Das ist aber nur für eine platierte Kathode der bei anderen, zumal glatten Kathodenmaterialien dagegen liegen die Potentiale, e höheren Stromdichten entsprechen, sehr weit über denen, bei welchen die Wasserstoffentwicklung beginnt. So fand J. TAFEL¹⁾, daß in 2-n- H_2SO_4 -ig bei der Stromdichte $D = 0,1$ Amp/qcm bei 12° das Kathodenpotential folgende Beträge positiver ist als die Wasserstoffelektrode:

Hg	Pb	Pb	Cd	Sn	Bi	Au	Cu	Ni	Pt
	poliert	rauh							platin.
1,30	1,30	1,23	1,22	1,15	1,00	0,95	0,79	0,74	0,07 Volt

Wie stark diese Beträge der Überspannung mit der Stromdichte zunehmen, folgende Übersicht²⁾, in welcher auch die besondere Stellung des platierten s hervortritt:

Stromdichte in Amp/qcm	Überspannung an 2-n- H_2SO_4 an				
	Hg	Sn	Cu	Ni	Pt platin.
0,01	1,18	0,98	0,57	0,56	0,05
0,05	1,26	1,11	0,70	0,68	0,06
0,1	1,30	1,16	0,79	0,74	0,08

Offenbar sind diese Werte der Überspannung des Wasserstoffes für die Be-
nung solcher elektrolytischen Vor-
s, bei denen Wasserstoffentwicklung
ndet, von größerer praktischer Be-
ng als die Beträge der eben zur
s Bläschenbildung erforderlichen
pannung.

Die bei etwas größerer Stromdichte
e Wasserstoffentwicklung herrschen-
hohen Kathodenpotentiale haben
die wichtige Eigenschaft, daß sie
nicht sofort bei Beginn des Strom-
ganges in ihrem vollen Betrage
ten, sondern daß sie ihren Höchst-
erst im Verlauf der Elektrolyse durch
selbst erreichen³⁾. Die in neben-
nder Kurvenzeichnung (Fig. 61) wie-
gegebenen, bei 1° bis 4° in einer ge-
ten Natriumsulfatlösung, welche in

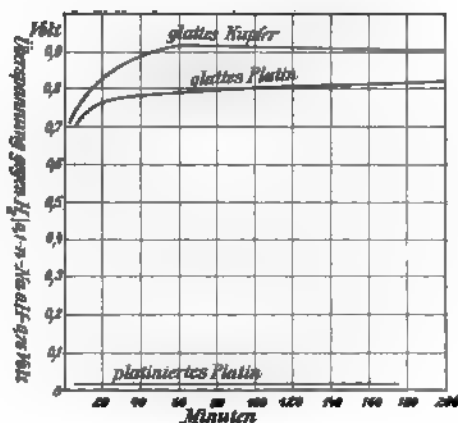


Fig. 61.

z auf Alkali von Anfang an $\frac{1}{10}$ -normal war, von E. MÜLLER und J. WEBER
 $\lambda_K = 0,006$ Amp/qcm und bei lebhafter Bewegung des Elektrolyten gefundenen
 ϵ^4) der Überspannung stromdurchflossener Kathoden zeigen diese Erscheinung
lattes Platin und Kupfer, während platinisiertes Platin keinen zeitlichen Anstieg
Kathodenpotentials veranlaßt. An letzterem bleibt stets, auch bei Stromdichten
0,02 bis 0,03 Amp/qcm, das Kathodenpotential beliebig lange Zeit ganz
tant und nahe am Eigenpotential des Wasserstoffes gegen den betreffenden
trolyten⁵⁾.

¹⁾ Zeitschr. phys. Ch. 50, 641 (1905).

²⁾ Nach einer von J. TAFEL (a. a. O. S. 710) gegebenen Kurventafel zusammengestellt.

³⁾ Am Quecksilber und Blei wird der Höchstwert des Kathodenpotentials so schnell erreicht, hier dieses während der Elektrolyse keine merklichen zeitlichen Änderungen erfährt (J. TAFEL, a. a. O.).

⁴⁾ Zeitschr. Elektroch. 9, 958 u. 960 (1903).

⁵⁾ F. FÖRSTER und E. MÜLLER, Zeitschr. Elektroch. 8, 525 (1902).

3. Die Überspannung bei der elektrolytischen Sauerstoffentwicklung

Wenn nun die elektrolytische Wasserstoffentwicklung an den meisten Materialien erst bei höheren Potentialen beginnt, als man nach dem Eigenes des Wasserstoffes erwarten sollte, so liegt die Vermutung nahe, daß der Eintritt der anodischen Sauerstoffentwicklung von der Natur des Elektrodenmaterials abhängt, daß also der viel besprochene Wert 1,68 Volt für die Zersetzungsspannung des Wassers in erheblichem Maße von der zufälligen Natur der bei diesen Versuchen stets als Elektrodenmaterials gebrauchten Platins abhängt.

Dies hat sich nun auch durch die Versuche von A. COEHN und Y. OSADA bestätigt, welche das Eintreten der Entwicklung von Sauerstoffgas an verschiedenen lebhafteren Stromdurchgangs in Kalilauge bei folgenden Spannungen an Kathode und Anode beobachteten:

an schwammigem Nickel bei 1,28 Volt		
„ glattem Nickel	„ 1,35	„
„ Kobalt	„ 1,36	„
„ Eisen	„ 1,47	„
„ platinierter Platin	„ 1,47	„
„ glattem Palladium	„ 1,65	„
„ glattem Platin	„ 1,67	„
„ Gold	„ 1,75	„

Die Spannung jedoch, bei welcher die bei der Elektrolyse des Wassers auftretenden geringen Restströme sich zu verstärken beginnen, in der Strom im Elektrolyten gelöst bleibende kleine Sauerstoffmengen liefert, ist bei allen Metallen bei etwa 1,1 Volt gefunden. Dieser der EMK der Wasser-Sauerstoffkette etwa entsprechende Wert muß also als die wahre Zersetzungsspannung des Wassers angesprochen werden, während die bei höheren Spannungen zu beobachtenden Aufwärtsbiegungen in der auf die Elektrolyse des Wassers züglichen Stromspannungskurve nur solche Spannungen bezeichnen, vor denen gewisse, der Sauerstoffentwicklung entgegenstehende Hindernisse leicht überwunden werden.

Nach der Erkenntnis, daß der zweite Zersetzungspunkt des Wassers von der Natur der Elektrode abhängt, dürfte auch die von W. NERNST²⁾ aufgestellte Ansicht zu verlassen sein, nach welcher bei etwa 1,06 Volt die O'' , bei 1,36 Volt aber die OH' des Wassers zur Entladung gelangen, beide Punkte also von der Natur des Elektrolyten abhängen sollten.

Ist nun an einer Platinanode das zum Beginn der Sauerstoffentwicklung erforderliche Potential erreicht, so ist, wie die Erfahrung gelehrt hat, das Potential wenig über diesen Wert gesteigertem Potential häufig noch durchaus kräftiger Stromdurchgang möglich, sondern die Stromspannungskurve für die Zersetzung des Wassers steigt nur ganz allmählich an, so daß selbst bei kleiner Klemmenspannung zwischen glatten Platinelektroden nur erst ein geringer Strom in Schwefelsäure oder Natronlauge zustande kommt.

Aber auch dieses Verhalten ist sehr abhängig von der Natur des Elektrodenmaterials. An Iridiumanoden in 0,1-n- H_2SO_4 biegt, wie R. LUTHER und F. J. ELLER fand, die Stromspannungskurve schon bei etwa —1,55 Volt kräftig nach oben, während ähnliches am Platin erst oberhalb —1,9 Volt sich zeigt. Auch, nachdem die elektrolytische Sauerstoffentwicklung begonnen hat, sind ähnlich wie bei der Wasserstoffentwicklung, noch weitere, an verschiedenen Elektroden sehr wechselnde Hindernisse zu überwinden, um zu einer

¹⁾ Zeitschr. anorg. Ch. 34, 86 (1903).

²⁾ Ber. d. D. chem. Ges. 30, 1547 (1897). Vergleiche hierzu W. OSTWALD, Zeitschr. Ch. 29, 181 (1899) u. oben S. 178.

³⁾ Zeitschr. phys. Ch. 45, 232 (1903).

haften Elektrolyse zu gelangen. Auch die hierdurch hervorgerufenen, oft sehr hohen Steigerungen des Anodenpotentials treten nicht sofort in vollem Maße, sondern brauchen Zeit, um während und infolge der Elektrolyse ihren Höchstwert zu erreichen.

Hält man an einer unangreifbaren Anode in sauerstoffentwickelndem Elektrolyten eine konstante Stromstärke aufrecht, so steigt, ganz ähnlich wie es für die Wasserstoffentwicklung an glatten Kathoden bei etwas höherer Stromdichte gilt, mit der Zeit das Anodenpotential, erst schneller, dann langsamer an, um schließlich konstant zu bleiben¹⁾. Der dabei erreichte Wert liegt oft sehr weit über dem zum Beginn der Sauerstoffentwicklung an dem betreffenden Elektrodenmaterial erforderlichen Potential; die elektrolytische Sauerstoffentwicklung braucht also nicht allein zu ihrem Beginn eine nicht unerhebliche Überspannung, sondern verlangt für ihre Durchführung mit etwas größerer Stromdichte noch weit höhere Beträge der Überspannung.

In der nebenstehenden Kurvenzeichnung (Fig. 62) ist der Gang des Anodenpotentials an verschiedenen Elektroden während der Elektrolyse von 2-N-Kalilauge bei 15° und bei konstanter Stromdichte von 0,033 Amp./qcm dargestellt²⁾. Da man an platinisierten Kathoden

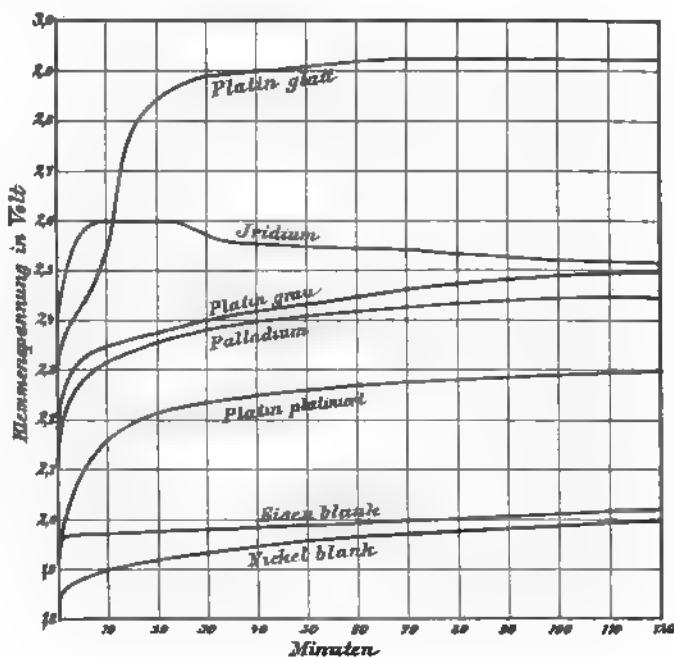


Fig. 62.

über ein von der Dauer der Elektrolyse unabhängiges Potential verfügt, gestaltet sich die Feststellung der Änderungen von Anodenpotentialen sehr einfach: hält man während der Elektrolyse eines unveränderlichen Elektrolyten, wie z. B. Kalilauge, Stromstärke und Temperatur konstant, so ändert sich auch die Spannung \mathcal{U} nicht, und man braucht nur zwischen zwei platinisierten Kathoden die zu untersuchenden Anoden in immer gleicher Anordnung anzubringen, dann hat man im Gange der Klemmspannung eine vollkommene Parallele zum Gange des Anodenpotentials, und die Unterschiede der Klemmspannung zweier Versuche zeigen die Unterschiede in der Lage der Potentiale der benutzten Elektroden. Die Kurven obenstehender Figur zeigen den Verlauf von Klemmspannungen, welche sich parallel den Anodenpotentialen ändern; für den Summanden \mathcal{U} kommt dabei höchstens der Betrag 0,17 Volt in Anrechnung. Die Kurven beziehen sich auf eine verhältnismäßig geringe Elektrolysendauer; ihr weiterer Verlauf ist bei glattem Platin, Iridium und Palladium der von horizontalen Geraden, bei Eisen und Nickel steigen die Kurven auch nach lange fortgesetzter Elektrolyse immer noch mit ganz schwacher Neigung an.

¹ F. FOERSTER und E. MÜLLER, Zeitschr. Elektroch. 8, 527 (1902).

² F. FOERSTER und A. PICUET, Zeitschr. Elektroch. 10, 714 (1904).

Der Weg von dem Anodenpotential, bei welchem die Sauerstoffentwicklung beginnt, bis zu demjenigen, bei welchem sie schließlich mit bestimmter Stromdichte beliebig lange verläuft, wenn der Strom nicht unterbrochen wird, erfolgt also zu seiner Vollendung verschiedene Zeiten und ist ein wechselnd gestaltet. Er hängt außer vom Elektrodenmaterial auch von der Stromdichte und Temperatur und endlich vom Elektrolyten ab. Bei hoher Stromdichte steigt das Anodenpotential einer sauerstoffentwickelnden Elektrode stärker und schneller als bei geringer Stromdichte und um so mehr, je niedriger die Temperatur ist. Ferner ist z. B. der Unterschied zwischen dem Anodenpotential an glattem und platinierterm Platin in Schwefelsäure kleiner als in Natronlauge. Die endgültigen Werte der Anodenpotentiale liegen bei den einzelnen Metallen sehr weit auseinander, und zwar bei solchen Metallen, bei denen das zum Erscheinen der ersten Sauerstoffbläschen erforderliche Potential fast das gleiche ist, wie für glattes Platin, Palladium oder für Eisen und platinierteres Platin.

Unterbricht man den elektrolysierenden Strom und schaltet ihn aber wieder ein, so ist im allgemeinen die unmittelbar hiernach sich ergebende Spannung niedriger als vor der Unterbrechung und braucht wiederum Zeit, um den vorher bestehenden Wert zurückzukehren. Diese Zeit ist um so länger, je um so mehr gleich der, welche eine frisch ausgeglühte Anode zur Erreichung eines konstanten Potentials gebraucht, je länger die Unterbrechung dauerte, je weiter der Abstand des endgültigen Potentials von seinem Anfangswert. Es ist also grade das Potential an einer Sauerstoff entwickelnden Anode aus glattem Platin besonders empfindlich auch gegen kurze Stromunterbrechungen. Bestimmt man unmittelbar nach der Unterbrechung des elektrolysierenden Stromes mit einem empfindlichen Voltmeters von hohem Eigenwiderstand den Spannungsunterschied zwischen der Anode und der platinierteren Kathode, so ergeben sich bei glattem *Fe*, *Ni*, *Pd*, *Ir* und *Pt* stets Werte von 1,5 bis 1,7 Volt, welche nur wenig schwanken, ob man nach kurzer oder langer Elektrolyse die Stromunterbrechung vornimmt, aber meist sehr schnell auf kleine Beträge abfallen, von denen aus sie langsam auf den Wert Null herabgehen.

Einen Unterschied von diesen glatten Anoden macht das platiniertere Platin bei der Sauerstoffentwicklung. An diesem erreicht das Potential, wenn bei gewöhnlicher oder niedriger Temperatur etwa Schwefelsäure oder Natronlauge elektrolysiert wird, auch nach vielen Stunden keinen konstant bleibenden Höchstwert, sondern nimmt auch nach 1 bis 2 Tagen immer noch langsam zu. Unterbricht man den elektrolysierenden Strom in irgend einem Augenblick, so zeigt die Anode gegen die platiniertere Kathode, also eine im gleichen Elektrolyten befindliche Wasserstoffelektrode, eine um so höhere Spannung, je höher während der Elektrolyse das Anodenpotential gelegen hatte. Auf diese Weise kann man Sauerstoffelektroden erlangen, deren Potential bis 2,1 Volt negativer ist als das einer Wasserstoffelektrode im gleichen Elektrolyten. Bei höherer Temperatur, z. B. bei 70 bis 75°, tritt der Spannungsanstieg an platinierter Anode je nach der Stromdichte nicht mehr oder nur in geringem Maße ein, und unmittelbar nach Stromunterbrechung beträgt der Spannungsunterschied zwischen Anode und Kathode 1,6 Volt.

Die bisher erläuterten Anodenmaterialien sind indifferent gegen die Elektrolyten, aus denen sich an ihnen Sauerstoff entwickelt. Bestehen aber die Anoden aus Stoffen, welche gegen den angewandten Elektrolyten ein bestimmtes Eigenpotential haben, wie es für Superoxydelektroden der Fall ist, so kann die Sauerstoffentwicklung an solchen wieder nicht eher beginnen, als bis die Anode ein Potential gebracht ist, welches etwas negativer als das Eigenpotential der Elektrode ist. Während der Sauerstoffentwicklung aber steigt auch hier das Anodenpotential anfangs an und bleibt dann lange Zeit sehr konstant; der Betrag des Anstieges aber beläuft sich hier auf weniger als 0,1 Volt¹⁾.

¹⁾ Vergleiche E. MÜLLER, Zeitschr. Elektroch. 10, 60 (1904).

Die hohen Überspannungen, welche zumal an glatten Platinelektroden für elektrolytische Sauerstoffentwicklung bemerkbar werden, führen zusammen: den für die Wasserstoffentwicklung an glatten Elektroden erforderlichen Überspannungen dazu, daß die Polarisationsspannung bei Wasserstoff- und Sauerstoff entwickelnden Elektrolysen¹⁾ oft außerordentlich weit über der Zersetzungsspannung liegt und in Lösungen von Säuren oder Basen Werte erreichen kann, welche oberhalb 2,5 Volt liegen, ja an 3,0 Volt herankommen können. Daß diese Höchstwerte das Resultat sehr mannigfacher Einflüsse sind, erhellt aus dem Vorangehenden, und man sieht, wie bedeutungsvoll es war, daß LE BLANC gerade an diesen früher meist betrachteten Höchstwerten der Polarisationsspannung seine Aufmerksamkeit auf die einfachen Gesetzen unterworfenen Mindestwerte dieser Größe lenkte. Es dürfen aber letztere, oft nur bei äußerst kleinen Strömen hervor tretenden Spannungsbeträge nicht allein im Auge behalten werden, wenn man Elektrolysen theoretisch betrachtet, welche mit größeren Stromstärken unter Ab scheidung von Wasserstoff und Sauerstoff verlaufen.

4. Gründe für die Überspannung von Wasserstoff und Sauerstoff.

Von den Tatsachen, welche uns heute die Überspannung von Wasserstoff und Sauerstoff dartun, ist am längsten bekannt der Umstand, daß diese Gase an glattem Platin bei viel höherer Spannung als an platinirtem Platin ent wichen²⁾. Man hat zur Erklärung dieser Erscheinung geglaubt, daß am glatten Platin die elektrolytische Gasentwicklung in ähnlicher Weise erschwert werde, wie es durch die gerade an glatten Flächen besonders leicht eintretenden Siede verzüge für die Dampfbildung beim Sieden der Fall ist³⁾. Hatte doch v. HELM HOLTZ⁴⁾ gefunden, daß bei der Elektrolyse sehr weitgehend luftfrei gemachter Schwefelsäure zwischen glatten Platinelektroden in der Tat der sonst bei 1,68 Volt etwas stärker einsetzende Stromdurchgang ausblieb, und zu seiner Erzwingung die Spannung erheblich über 1,68 Volt gesteigert werden mußte, daß er dann aber plötzlich und lebhaft eintrat, alsbald aber die Spannung auf 1,68 Volt sank, und hier verblieb, während der auch sonst bei dieser Spannung beobachtete, gering fügige, gasentwickelnde Strom dauernd die Schwefelsäure durchfloß.

Wenn also auch ein den Siedeverzügen entsprechender labiler Zustand an glatten Elektroden auftreten kann, so bleibt er doch nicht bestehen, wenn die Gasentwicklung an den Elektroden wirklich eingetreten ist; die Annahme solcher Zustände an glatten Elektroden während der elektrolytischen Gasentwicklung ist also hiernach nicht haltbar. Gegen sie sprechen auch die Tatsachen, daß die an den ja ideal glatten Oberflächen flüssigen Quecksilbers recht hohe Über spannung des Wasserstoffes beim Gefrieren des Quecksilbers durchaus noch nicht aufgehoben wird⁵⁾, und daß ferner an glattem Nickel und Eisen der Sauerstoff leichter entweicht als an platinirtem Platin.

Diese letztere Tatsache lehrt auch, daß die an glatten gegenüber sehr rauhen Elektroden mögliche größere Verarmung der hier abzuscheidenden Ionen für die Deutung der Erscheinungen nicht wesentlich in Frage kommen kann.

Man könnte ferner glauben, daß die Hemmnisse, welche die Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung an den meisten Elektroden erfahren, auf eine ver zögerte Nachbildungsgeschwindigkeit der Ionen des Wassers zurückführbar sei,

¹⁾ Daß ähnliches auch für Elektrolysen gilt, bei denen Chlor oder Brom abgeschieden wird, wird in Kapitel 14 näher erörtert.

²⁾ J. C. POGGENDORF, Pogg. Ann. 70, 177 (1847); C. FROMME, Wiedem. Ann. 38, 362 (1889).

³⁾ W. OSTWALD, Allgem. Ch. II, 1, S. 985 u. ff.

⁴⁾ Berl. Ak. Ber. 1882, 662; 1887, 749.

⁵⁾ A. COEHN und F. NEUMANN, Zeitschr. phys. Ch. 39, 353; Zeitschr. Elektroch. 8, 591 (1902).

und daß die verschiedenen Elektrodenmetalle diese Geschwindigkeit katalytisch beeinflussen. Aber auch diese Vorstellung hat wenig für sich, da die Überspannung für die Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff am gleichen Elektrodenmaterial nicht die gleiche ist, während doch die der Nachlieferung der Anionen des Wassers entgegenstehenden Hemmungen auch für diejenige der Kationen vorhanden sein müßten.

Die Deutung der Erscheinungen dürfte zurzeit vielleicht in folgender Richtung zu suchen sein: Aus den oben gegebenen Darlegungen über das Zustandekommen der Potentiale von Gaselektroden wissen wir, daß wir den Metallen, an denen ein Gas elektromotorisch wirkt, ein Lösungsvermögen für dieses Gas zuschreiben dürfen; diesen gelösten Anteil stellt man sich ja gerade als den elektromotorisch wirksamen vor. Scheiden wir nun ein Gas an einem Metalle elektrolytisch ab, so wird hier das Gas zunächst sich in der Elektrode lösen, und erst aus den äußersten Schichten derselben wird es in Gestalt von Bläschen entweichen. Daß die einzelnen Metalle für Gase sehr verschiedenes Lösungsvermögen haben, ist bekannt. W. NERNST¹⁾ stellt sich nun vor, daß der Bläschenbildung aus der Elektrode heraus immer die Okklusion einer bestimmten Gasmenge in der Elektrode erst vorangegangen sein muß. Ist nun die Löslichkeit eines Gases in einem Elektrodenmetall zu klein, so muß erst die Elektrolyse unter Steigerung des Kathodenpotentials die genügende Menge Gas in die Elektrode hineindrücken, damit es aus dieser hervor sich entwickeln kann. Somit hänge die für den ersten Eintritt der Bläschenbildung notwendige Überspannung mit der Löslichkeit der Gase in der Elektrode zusammen und wäre am größten, wenn diese am kleinsten ist.

Als eine Vervollständigung und Weiterentwicklung dieser Gedanken darf wohl eine von F. HABER²⁾ näher entwickelte, auf mehrfachen früheren Andeutungen³⁾ fußende Vorstellungsweise angesehen werden, welche auch die bei höherer Stromdichte eintretenden Steigerungen der Überspannung mit umfaßt. Danach lagert sich vor jede einigermaßen glatte Elektrode, an welcher gasförmige Elemente elektrolytisch abgeschieden werden, eine an der Elektrode durch Adsorption festgehaltene Haut dieses Gases. Dieselbe bildet ein Dielektrikum, verstärkt also gewissermaßen das ideale Dielektrikum, welches wir uns zwischen Elektrode und Elektrolyt stets denken, wenn wir uns im Sinne der Helmholtzschen Doppelschicht das Zustandekommen des Potentialsprunges an einer Elektrode versinnlichen. Der Betrag desselben wird also durch die adsorbierte Gashaut erhöht, und zwar um so mehr, je größer ihre Dicke ist.

Eine solche adsorbierte Gashaut ist, wie aus gewissen Erscheinungen bei der elektrolytischen Reduktion zu schließen ist (s. u.), nun schon als vorhanden anzunehmen, wenn z. B. Wasserstoff elektrolytisch abgeschieden wird, aber nicht als Gas zur Entwicklung gelangt, weil er von einem vorhandenen Depolarisator immer vollständig wieder verzehrt wird, wenn also elektrolytisch abgeschiedener Wasserstoff unter einem noch nicht zur Bläschenbildung ausreichenden Drucke in der Elektrode gelöst wird. Wird nun das Kathodenpotential in einem Wasserstoff entwickelnden Elektrolyten von niederen Werten aufwärts gesteigert, so wird, wenn in der Kathode Wasserstoff entladen wird, auf derselben eine dünne Wasserstoffhaut erzeugt, welche das Potential erhöht über den Betrag, welchen es ohne diese Haut für eine bestimmte Leistung, z. B. Abscheidung der ersten Wasserstoffbläschen, haben müßte. Dadurch käme die Überspannung für den Beginn der Gasentwicklung zustande.

¹⁾ Lehrb. d. Theoret. Chem. 4. Aufl. S. 714 u. 715.

²⁾ Zeitschr. Elektroch. 8, 539 (1902); vgl. auch F. HABER und R. RUSS, Zeitschr. phys. Ch. 47, 270 ff. (1904); ferner F. FOERSTER und A. PIGUET, Zeitschr. Elektroch. 10, 714 (1904).

³⁾ A. P. SOKOLOW, a. a. O.; H. LUGGIN, Zeitschr. phys. Ch. 16, 677 (1895); E. MÜLLER, Zeitschr. anorg. Ch. 26, 63 (1900).

Die Elektrode, an welcher die Gashaut adsorbiert wird, löst stets auch gewisse Anteile des elektrolytisch an ihr abgeschiedenen Gases auf. Nach den Untersuchungen von HABER und RUSS scheint nun ein wichtiger Zusammenhang zwischen der Dicke der an einer Elektrode adsorbierten Gashaut und der Aufnahmefähigkeit der Elektrode für das abgeschiedene Gas. Sie fanden, daß je mehr der Wasserstoff in eine Elektrodenoberfläche eindringt, um so schwächer ist die Gashaut an ihr adsorbierte Haut ist. Damit kommt diese Auffassung der Erscheinungen, von NERNST ausgesprochenen nahe, und wird es andererseits möglich, die Erscheinungen an glatten gasentwickelnden Elektroden einzusehen. Das in einer Elektrodenoberfläche gelöste Gas dringt in das Innere der Elektrode ein, und zwar durch Diffusion. Dieser Vorgang aber erfolgt immer mehr, je mehr Gas durch die vorangehende Beladung schon in das Elektrodeninnere vorgedrungen ist. Mit fortgesetzter Elektrolyse wird also bei konstanter Stromstärke das in der Elektrodenoberfläche sich lösende Gas immer weniger in das Innere vordringen können, um so mehr aber wird dann die Dicke der adsorbierten Gashaut und damit das Elektrodenpotential zunehmen, bis die Elektrode ihre weitere Aufnahmefähigkeit für das betreffende Gas verloren hat; dann dürfte die Gashaut nicht mehr wachsen und wäre das Elektrodenpotential konstant geblieben. Damit wäre der bei gleichbleibender Stromstärke eintretende starke zeitlich zunehmende Potentialanstieg gasentwickelnder glatter Elektroden viel leichter zu deuten.

Bei gesteigerter Stromdichte bietet sich in gegebener Zeit besonders viel Gelegenheit zur Aufnahme in eine Elektrode. Das Gas wird von dieser jetzt verhältnismäßig langsam in das Innere der Elektrode vordringen, die adsorbierte Gashaut wird dicker und dementsprechend das Potential der Elektrode schneller und höher ansteigen als bei niederen Stromdichten. Auch wird hierdurch die von NERNST¹⁾ gefundene Tatsache verständlich, daß der Wert der zum Beginn der Gasentwicklung erforderlichen Überspannung mit der Stromdichte ansteigt. Hierher kommt auch der Einfluß, welchen große Glätte einer Elektrode auf die Potentialentwicklung hervorruft, denn in diesem Falle bietet eine Elektrode von gegebener Größe eine viel kleinere Oberfläche für die Gasaufnahme, als wenn die Elektrode rauher wäre.

Eine Temperatursteigerung endlich vermindert bekanntlich stets adsorbierende Gashäute (durch Erhitzen beseitigt man bekanntlich die an Glaswänden adsorbierten Gashäute): demgemäß muß auch bei höherer Temperatur der Potentialanstieg an glatten gasentwickelnden Elektroden geringer sein als bei niederen.

Sehr wesentlich gestützt wird die hier entwickelte Auffassung durch die Tatsache, daß auch, wenn andere Gase, wie Chlor oder das dampfförmige Brom, primär an der Elektrode abgeschieden werden, an glattem Platin ähnlich wie Wasserstoff und Sauerstoff ein erheblicher zeitlicher Anstieg des Anodenpotentials eintritt (vgl. S. 14, A, 1), daß aber ein solches Verhalten nicht eintritt, wenn an Elektroden sekundär, durch chemische Umsetzungen im Elektrolyten, sich entwickeln, wie z. B. Oxalsäure an glattem Platin quantitativ zu Kohlensäure oxydiert wird. Die Kohlensäure entwickelt sich hierbei nicht aus der Elektrode, sondern aus dem Elektrolyten. Ferner spricht für das Vorhandensein von Gashäuten an primär gasentwickelnden Elektroden, daß Wasserstoff oder Sauerstoff auch nach Stromunterbrechung im langsamen Strome noch immer von den Elektroden aus sich entwickeln. Nach Schluß der Ladung einer Akkumulatorenbatterie veranlaßt sogar das Entweichen der an und in den Elektroden festgehaltenen Gase ein plötzliches lebhaftes Rauschen.

Am wenigsten durchsichtig ist bisher der deutlich nachweisbare, mannigfache Einfluß des Elektrolyten zumal auf die Sauerstoffentwicklung an glatten

¹⁾ Zeitschr. phys. Ch. 30, 91 (1899).

Platinelektroden. Sehr möglich ist es, daß die weitere Forschung gerade hier zu einer Fortentwicklung unserer Vorstellungen über die Erscheinungen an primär gasentwickelnden Elektroden führen wird.

Die schwammige Beschaffenheit von Platinschwarz läßt das Zustandekommen einer die Elektrode umhüllenden Gasschicht nicht zu; deshalb erfolgt hier die Wasserstoffentladung umkehrbar. Dann erfordert das Verhalten einer Sauerstoff entwickelnden platinieren Anode seine besondere Deutung. Daß an dieser Elektrode eigenartige Erscheinungen sich einstellen, wurde schon betont. Ihre wichtigste Eigentümlichkeit ist es, daß ihr z. B. in $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ durch anodische Polarisierung alle zwischen $-1,1$ und $-2,1$ Volt liegenden Potentiale erteilt werden können, und sie diese auch nach Beseitigung der polarisierenden Spannung mehr oder weniger lange Zeit beibehält, sogar (mit Ausnahme der höchsten Werte) auch dann, wenn sie aus dem Elektrolyten, in welchem die Polarisierung stattfand, herausgenommen und nach Abspülen in neue Lösung übertragen wird. Daß es sich hierbei um Aufnahme kleiner Sauerstoffmengen durch das Platin handelt, unterliegt keinem Zweifel¹⁾. Denkt man sie sich im Platin gelöst, so müßten sie nach den angeführten Potentialen unter Drucken von unvorstellbarer Größe stehen. Durch die Übertragbarkeit einer hoch beladenen Elektrode in frischen Elektrolyten entfallen ferner solche Deutungen, welche die hohen Potentiale auf gewisse während der Elektrolyse im Elektrolyten in kleinen Mengen entstehende Oxydationsmittel von hoher Energie zurückführen wollen. Auch die Auffassung, daß durch anodische Polarisierung das Platinschwarz in eine Platinsauerstoffverbindung von hohem Potential verwandelt wird, ist nicht ohne Bedenken. Im Hinblick auf die Stetigkeit des Potentialanstieges an platinieren Anoden müßte solche Verbindung als im Platinschwarz gelöst angesehen werden; dasselbe müßte mit zunehmender Polarisierung immer reichlichere Mengen dieser Sauerstoffverbindung lösen, und diese müßte nach Stromunterbrechung von selbst Sauerstoff entwickeln und dadurch ihre Konzentration allmählich vermindern, auch müßte sie bei tieferer Temperatur leichter entstehen als bei höherer. Die beiden letzteren Forderungen aber stehen gerade im Gegensatz zu dem tatsächlich beobachteten Verhalten des Platinoxids²⁾. Es ist also zunächst die Frage nach dem Zustande des Sauerstoffes in platinieren Anoden noch eine offene.

5. Über die Entstehung von Ozon und von Wasserstoffsuperoxyd bei der Elektrolyse des Wassers.

Da das Potential von ozonisiertem Sauerstoff, wie oben (S. 127) angegeben, in n -Säure bei $-1,69$ Volt liegt, so sind die an Sauerstoff entwickelnden Anoden herrschenden Potentiale im allgemeinen negativer als das Ozonpotential, es besteht also fast stets, wenn bei einer Elektrolyse Sauerstoff auftritt, auch dem Potential nach die Möglichkeit, daß dieser Sauerstoff ozonhaltig ist. Tatsächlich tritt auch bei vielen Elektrolysen Ozon auf, und zwar insbesondere an glatten Platinanoden und in saurer Lösung, während in alkalischer Lösung an Platin verhältnismäßig wenig, an Nickel kein Ozon entsteht³⁾. Besonders reichlich erfolgt Ozonbildung bei der Elektrolyse von Überchlorsäure, Schwefelsäure und Flußsäure; seine Menge im Elektrolytsauerstoff ist um so größer, je höher die Stromdichte ist, und je niedriger zugleich die Temperatur an der Anode gehalten wird.

¹⁾ Auch an glattem Platin bleiben nach vorausgegangener anodischer Polarisierung Sauerstoffbeladungen haften, welche ihm tagelang ein Potential von $-1,4$ Volt geben. E. BOSCH, Zeitschr. phys. Ch. 38, 1 (1901).

²⁾ LOTHAR WÖHLER, Ber. d. D. chem. Ges. 36, 3475 (1903) und Zeitschr. anorg. Ch. 40, 423 (1904).

³⁾ A. COEHN und Y. OSAKA, Zeitschr. anorg. Ch. 34, 98 (1903).

Ebenfalls sind sowohl an Bleisuperoxydanoden in Schwefelsäure¹⁾ wie an in 40 prozentiger Flußsäure²⁾, und zwar hier bei der Stromdichte von amp/qcm und bei 15° , 5 g Ozon in 100 g des Anodengases beobachtet. Gewöhnlich ist aber der Ozongehalt des Anodensauerstoffs viel geringer. Art der Entstehung des Ozons ist noch nicht klargestellt.

Eine viel erörterte Frage ist es, ob Wasserstoffsuperoxyd, dessen kathodische Zersetzung oben erwähnt wurde, auch an der Anode vom Strome gebildet werden kann, etwa durch den Vorgang $2\text{OH}' + 2\oplus \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$. Tatsächlich entsteht es primär an Platinanoden, an denen diese Versuche bisher allein vorgenommen wurden, sondern wird vielmehr, wenn es willkürlich an Sauerstoff entwickelnde Anoden gebracht wird, vom Elektrolytsauerstoff quantitativ im Sinne der Gleichung $\text{H}_2 + \text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ zerstört³⁾, d. h. es entsteht dann doppelt soviel Sauerstoff an der Anode als gleichzeitig im Knallgascoulometer. Mittelbar dagegen entstehen kleine Mengen Wasserstoffsuperoxyd an der Anode, wenn hier der Strom dem Elektrolyten solche Oxydationsprodukte, wie z. B. Überschwefelsäure, zugeführt wird, welche in ihrer Lösung unter Bildung dieses Körpers zerfallen⁴⁾.

3. Technische Darstellung von Wasserstoff und Sauerstoff durch Elektrolyse wässriger Lösungen⁵⁾.

Die Elektrolyse des Wassers wird an verschiedenen Orten technisch im großen Stabe betrieben, da Wasserstoff und Sauerstoff mannigfache gewerbliche Verwendung finden. Eine sehr große Menge Wasserstoff wird von der Luftschiffahrt gebraucht; der hier zur Verwendung kommende Wasserstoff wird aber ausschließlich als Nebenprodukt bei der Erzeugung von Ätzkalkalien aus Alkalichloriden gewonnen, wovon später die Rede sein wird.

Von großer Wichtigkeit ist aber die gemeinsame Verwendung von elektrolytischem Wasserstoff und Sauerstoff zum Zweck ihrer Verbrennung im Knallgasbrenner. Gegenüber der rein chemischen Darstellung des Wasserstoffs aus Eisen und Schwefelsäure, bei welcher für 1 cbm H_2 mindestens 2,5 kg Eisen und 4,5 kg Schwefelsäure verbraucht werden, und es sich kaum verlohnen dürfte, die Eisenvitriollauge zu verarbeiten, hat die elektrolytische Gewinnung des Wasserstoffes den Vorzug größerer Billigkeit und Reinheit des erzeugten Produktes. Denn da die Elektrolyse des Wassers mit 3 Volt stets durchführbar ist, sind für 1 cbm H_2 7,5 Kilowattstunden erforderlich, d. h. wenn diese je 4 Pfennig kosten, kommt 1 cbm H_2 auf 30 Pfennig, wobei man genau soviel Sauerstoff, wie zur Verbrennung des Wasserstoffes erforderlich ist, umsonst nebenbei gewinnt, während bei der chemischen Entwicklung von 1 cbm H_2 erforderlichen Reagentien etwa 1 Mark kosten⁶⁾ und fast alle ihre Verunreinigungen in Gestalt von Wasserstoffverbindungen in das erzeugte Gas eintreten lassen.

Die hohe Temperatur der Flamme des Knallgases findet ausgedehnte Anwendung in den Akkumulatorenfabriken, wo Blei auf Blei möglichst rasch zu löten ist, ohne daß benachbarte Bleiteile in die Schmelzung mit einbezogen werden, ferner in der Platinschmelze und zu anderen Zwecken; daß hierbei die Benutzung

¹⁾ R. KREMAN, Zeitschr. anorg. Ch. 36, 403 (1903).

²⁾ L. GRAFENBERG, Zeitschr. anorg. 36, 360 (1903).

³⁾ S. TANATAR, Ber. d. D. chem. Ges. 36, 199 (1903).

⁴⁾ Zur Theorie des elektromotorischen Verhaltens und der elektrolytischen Entstehung von H_2O_2 , s. F. HABER, Zeitschr. Elektrotechn. 7, 441, 1051 (1901); R. LUTHER, Zeitschr. phys. Ch. 394 (1901); K. BORNEMANN, Zeitschr. anorg. Ch. 34, 1 (1903).

⁵⁾ P. SCHOOP, Die industrielle Elektrolyse des Wassers, Stuttgart 1904; V. ENGELHARDT, Die Elektrolyse des Wassers, Halle bei W. Knapp. 1902.

⁶⁾ P. FERCHLAND, Die elektrochem. Industrie Deutschlands (Halle bei W. Knapp, 1902) S. 36.

möglichst reiner Gase sehr wichtig ist, liegt auf der Hand. Da nun aber kanntlich die Bestandteile des Knallgases behufs Verbrennung erst kurz ihrem Eintritt in die Flamme zusammentreten dürfen, besteht die Aufgabe die technische Durchführung der Elektrolyse des Wassers vor allem darin, die den beiden Elektroden auftretenden Gase gut voneinander getrennt zu halten und aufzusammeln. Es kommt hinzu, daß auch der Sauerstoff allein von werbetreibenden und Ärzten in ausgedehntem Maße angewendet wird, und die elektrolytische Darstellung wohl derjenigen durch abwechselnde Zersetzung und Regenerierung von Baryumsuperoxyd gleichwertig sein dürfte.

Als Gefäß- und Elektrodenmaterial für die technische Durchführung der Elektrolyse des Wassers kommen Blei und Eisen in Frage. In ersterem muß als Elektrolyt verdünnte Schwefelsäure dienen, in letzterem Natronlauge, und zwar natürlich jedesmal in der bestleitenden Konzentration, also 20prozentige Schwefelsäure oder 15prozentige Natronlauge (vgl. Fig. 40, S. 76). Letztere hat zwar den höheren Leitungswiderstand und braucht dadurch mehr Spannung als Schwefelsäure, da aber die Überspannungen von Wasserstoff und Sauerstoff an Eisen niedriger sind als an Blei, so daß der Kraftverbrauch in beiden Fällen kein sehr verschiedener sein wird und den oben angegebenen Wert von 3 Volt nicht zu überschreiten braucht, zumal bei hohen Stromdichten der Elektrolyt sich erwärmen und sein Leitungswiderstand vermindern wird. Bei Benutzung von Eisen werden die Anoden allmählich zerstört, da Natronlauge stets kleine Mengen von Chloriden und Sulfaten enthält, durch deren Elektrolyse Eisen an der Anode in Lösung geht (s. S. 76). Das durch die Elektrolyse verbrauchte Wasser ist dauernd nachzuliefern und zwar wohl am besten als Kondenswasser der Dampfmaschine, damit die Anhäufung der Verunreinigungen des Brunnenwassers nicht für die Elektroden gefährlich wird; dessen Chloridgehalt müßte auch bei Benutzung von Schwefelsäure allmählich die Bleianoden zerstören.

Zum Getrennthalten der vom Strome entwickelten Gase sind verschiedene artige Vorkehrungen im Gebrauch. M. U. SCHOOP benutzt z. B. als Elektroden röhrenförmig gestaltete Glocken, welche in den Elektrolysierraum eingehängt sind und deren jede von einem weiten zylindrischen Mantel aus isolierender Masse umgeben ist. Der Strom tritt vom untersten Ende der Anode zum untersten Ende der Kathode und die an den Elektroden entwickelten Gase steigen zwischen Elektrode und Mantel, bzw. in der Elektrode auf und werden an deren oberem Ende in die Sammelleitungen abgeführt²⁾. O. SCHMIDT³⁾ dagegen gibt dem ganzen Zersetzungsapparat die Gestalt einer Filterpresse. Als Elektroden dienen eine Anzahl rechteckiger, einander parallel angeordneter, eiserner Platten, welche auf ihren Rändern erhöhte Rahmen tragen; diese geben, gegeneinander gestellt, den Raum für den Elektrolyten ab. Die Rahmen werden voneinander isoliert, indem zwischen ihnen Asbesttücher eingespannt werden, deren Rand zum Zwecke der Isolation gummiert ist. Die Asbesttücher teilen den Raum zwischen zwei aufeinander folgenden Elektroden in zwei gleiche Teile. Die Elektroden wirken hier als Mittelleiter (s. o. S. 45), und der Strom wird nur den beiden Endelektroden des Systems zugeführt. Es ist dann jede Elektrode auf der nach der Endanode zu gelegenen Seite Kathode, auf der anderen Anode, und jeder Abschnitt zwischen zwei Elektroden ist eine Zelle für sich. Auf der einen Seite des dieselbe teilenden Asbesttuches entweicht Wasserstoff, auf der anderen Sauerstoff je in das zum betreffenden Gasometer führende Sammelrohr. Sind es solche

¹⁾ HERAUS. Zeitschr. Elektroch. 7, 299 (1900).

²⁾ Zentralblatt für Akkumulatoren 1903. — Auch der Apparat von Schuckert & Co. welcher in der Platinschmelze W. C. HERAUS seit lange erfolgreich arbeitet, besitzt über den Elektroden zum Auffangen der Gase angeordnete Glocken (Zeitschr. Elektroch. 7, 857); genauere Angaben aber fehlen.

³⁾ Zeitschr. Elektroch. 7, 296 (1900).

allen vorhanden, so muß an den Polen des Systems n mal die für jede erforderliche Badspannung herrschen, es bedarf aber für die Stromzuführung nur zweier Kontakte. Der Nachteil der Anordnung ist der, daß der Strom statt unter elektrolytischer Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff durch Elektrolyten des einen Abteils durch die trennende doppelpolige Elektrode in den Elektrolyten des nächsten Abteils zu gelangen, die Elektrode zu umgehen ist nämlich die Gummierung des äußeren Randes des Asbesttuches nicht durchdringend, sondern auch nur von wenig durchgedrungenem Elektrolyt befeuchtet, so kann es gewissen Teilen des Stromes stets gelingen, diese kleinen Lecks zu benutzen und ohne Elektrolyse zu verrichten, durch die Lecks Teile des Apparates von einer Endelektrode zur anderen zu gelangen. Durch bedingten Stromverluste scheinen bei dem Schmidtschen Apparat beträchtlich zu sein, da dieser nur mit etwa 54% Stromausbeute arbeitet. Trotz des wohl noch zu verringernden Mangels hat er offenbar wegen seiner Einfachheit und Raumersparnis vielfache Verwendung gefunden.

Produkte der elektrolytischen Wasserzersetzung sind nun aber auch dann noch reiner Wasserstoff und Sauerstoff, wenn die Apparatur, wie man es im Laboratorium leicht erreichen kann, die gegenseitige Vermischung der Gase ganz ausschließt. Dieselben entweichen ja aus Lösungen, welche mit Gas gesättigt sind, und diese kann man nicht hindern, sich miteinander zu vermischen.

Gelangt nun z. B. mit Wasserstoff gesättigter Elektrolyt in den Anodenraum, so ist hier der Partialdruck des Wasserstoffs gleich Null, d. h. es muß Wasserstoff aus der eingedrungenen Lösung entweichen und den Sauerstoff verdrängen, und ähnliches geschieht in der Kathodenlösung. Elektrolytisch

Wasserstoff und Sauerstoff enthalten daher mindestens Bruchteile von ihrem Partner, und im technischen Betriebe steigen diese Beimischungen bis 2%, was allerdings für die meisten Anwendungen ohne Belang ist. Um die Gase reinigen, so gelänge dies für den Wasserstoff durch Überschwachen mit schwach glühende Kupferspäne leicht, während beim Sauerstoff Asbest zu Hilfe genommen werden müßte.

Kapitel 11.

Spezielle Elektrochemie der Metalle.

1. Die elektrolytische Abscheidung der Metalle an der Kathode

a) Einwirkung der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung auf Um- und Möglichkeit der kathodischen Metallabscheidung.

Der Vorgang der elektrolytischen Überführung eines Metallions in ein Metall wurde als Typus der einfachen elektrolytischen Entladung oben bei derörterung der Grundgesetze der galvanischen Polarisierung schon näher betrachtet. Es erfolgt in der Lösung eines einfachen Metallsalzes lebhafter Stromdurchgang, sobald das Kathodenpotential nur wenig über das Eigenpotential des Metalls gegen den Elektrolyten gesteigert wird¹⁾.

Für den Verlauf der elektrolytischen Metallabscheidung aus wässriger Lösung ist zu bedenken, daß als Kationen neben den Ionen der Metalle stets auch diejenigen des Wasserstoffes vorhanden sind. Eine Teilnahme derselben an den kathodischen Entladungen wird möglich, wenn das zur Entwicklung des Wasserstoffes erforderliche Potential gleich oder niedriger ist als das zur Metallabscheidung notwendige. Das erstere hängt, wie im vorigen Kapitel gezeigt, außer von dem Potential des Wasserstoffes gegen die betreffende Lösung auch von der Überspannung an dem auf der Kathode befindlichen Metalle ab. Seien P der Lösungsdruck eines Metalles mit P , der während der Elektrolyse an der Kathode herrschende osmotische Druck seiner Ionen mit p , die entsprechenden Werte des Wasserstoffes mit P' und p' und dessen Überspannung an dem betreffenden Metalle mit η bezeichnet, so ist, wenn die Kathode mit dem gedachten Metall bedeckt ist, das zur Wasserstoffentwicklung aus diesem Elektrolyten erforderliche Potential

$$\varepsilon_1 = \eta + \frac{RT}{F} \ln \frac{P'}{p'},$$

und das zur Metallabscheidung notwendige

$$\varepsilon_2 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}.$$

Solange $\varepsilon_2 < \varepsilon_1$, scheidet der Strom nur Metall ab; ist $\varepsilon_2 = \varepsilon_1$, so erfolgen beide Vorgänge nebeneinander, und wenn $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$ entwickelt der Strom aus einer Metallsalzlösung an der Kathode nur Wasserstoff.

Während für elektronektivere Metalle auch in stärker mineralsaurer Lösung also für größere Beträge von p' , die Bedingung $\varepsilon_2 < \varepsilon_1$ erfüllt ist, tritt der Fall $\varepsilon_2 \approx \varepsilon_1$ für unedlere d. h. elektropositivere Metalle in stärker saurer Lösung

¹⁾ Die Abscheidung von Eisen, Nickel und Kobalt aus ihren normalen Sulfatlösungen erfordert nach F. W. KÜSTER [Zeitschr. Elektroch. 7, 257 (1900) und 688 (1901)] sowie aus bisher unveröffentlichten Versuchen, welche der Verfasser gemeinsam mit G. COFFETTI ausführte, Kathodenpotentiale, welche für Eisen bei etwa 0,65 Volt, bei Nickel und Kobalt oberhalb 0,55 bzw. 0,50 Volt liegen, welche also den von W. MUTHMANN und F. FRAUNBERGER für diese Metalle gefundenen Gleichgewichtspotentialen (S. 116) annähernd entsprechen.

ein, wenn η einen hohen Wert besitzt. Bei Kadmium und Zink z. B. trifft es zu: es kann deshalb Zink aus $\frac{2}{1}$ -normal schwefelsaurer $\frac{1}{1}$ -n- $ZnSO_4$ -Lösung Zink noch mit befriedigender Stromausbeute abgeschieden werden; Eisen oder Nickel, an denen η niedriger ist, werden dagegen unter analogen Bedingungen nicht mehr vom Strome gefällt. Sehr leicht aber werden diese Metalle neben dem wenig Wasserstoff elektrolytisch abgeschieden aus der nur schwach angesäuerten Lösung ihrer Sulfate, wenn also durch Verkleinerung von p' wieder $\varepsilon_2 = \varepsilon_1$ geworden ist.

Die Wasserstoffionenkonzentration in der Lösung der einfachen Salze eines Metalles, welches ein schwer lösliches Hydroxyd bildet, hat ihren Mindestwert, wenn der Elektrolyt durch Lösen eines reinen, „neutralen“ Metallsalzes hergestellt ist. Diese Salze erfahren aber oft geringe hydrolytische Spaltung in Basis und freie Säure, ihre wässrige Lösung erhält dadurch eine etwas höhere Wasserstoffionenkonzentration, als diejenige des reinen Wassers ist. Wird nun, wie es häufigsgemäß bei positiveren Metallen sehr häufig geschieht, aus solchen Lösungen neben dem Metall auch etwas Wasserstoff elektrolytisch abgeschieden, bedeutet dies eine Beseitigung von freier Säure an der Kathode, führt also zur Ausscheidung schwer löslicher Hydroxyde neben Metall. Will man dies vermeiden, so bedarf es der Aufrechterhaltung einer schwachen Acidität an der Kathode.

Der Wert von η ist, wie früher (S. 183) dargetan, für dasselbe Metall nicht konstant, sondern u. a. mit der Stromdichte ansteigend. Ist nun für bestimmte Bedingungen in einer Metallsalzlösung $\varepsilon_2 = \varepsilon_1$, so wird die Wasserstoffentwicklung einem gewissen Teil der Stromarbeit entsprechen, welcher durch das an der Kathode herrschende Verhältnis von p und p' bedingt ist; mit eben dem gleichen Anteil der kathodischen Stromdichte wird die Wasserstoffentwicklung vor sich gehen. Steigert man nun die gesamte Stromdichte an der Kathode, und würden sich beide Vorgänge in demselben Verhältnis wie vorher nebeneinander sich abspielen, so würde auch die Wasserstoffentwicklung mit größerer Stromdichte als vorher erfolgen. Dadurch würde η gesteigert werden. Da nun aber durch die Erhöhung der Stromdichte das Verhältnis von p und p' an der Kathode kaum eine Veränderung erfahren dürfte, kann $\varepsilon_2 = \varepsilon_1$ nur bleiben, wenn η nicht ansteigt, also bei steigender Gesamtstromdichte der auf die Wasserstoffentwicklung entfallende Stromanteil immer mehr herabgeht.

Endlich ist es auch für tunlichste Zurückdrängung der Wasserstoffentwicklung von Wichtigkeit, den Überschuß der Metallionen gegenüber den Wasserstoffionen an der Kathode möglichst hoch zu bemessen, also p groß, p' klein zu halten.

Die der elektrolytischen Abscheidung eines elektropositiveren Metalles aus wässriger Lösung günstigsten Bedingungen sind also: Anwendung hoher Stromdichte und recht konzentrierter, höchstens ganz schwach saurer Lösungen einfacher Salze des betreffenden Metalles.

Einige Beispiele mögen dies erläutern: Ein nur schwer aus der wässrigen Lösung seiner Salze abscheidbares Metall ist das Chrom¹⁾. Doch wird es als schön dichter Metallniederschlag gewonnen, wenn eine konzentrierte, etwa 100 g Chrom in 1 Liter enthaltende, möglichst säurearme Lösung von Chromsulfat oder Chromchlorid mit hoher kathodischer Stromdichte, von etwa 0,1 Amp/qcm, elektrolysiert wird²⁾. Wählt man diese zu gering oder die Lösung zu schwach, so entwickelt Wasserstoff in reichlichem Maße, und an der Kathode entstehen neben und an Stelle von metallischem Chrom Hydroxyde desselben.

Aus $\frac{1}{1}$ -n- $ZnSO_4$ -Lösung kann bei einer Stromdichte von 0,005 Amp/qcm bei gewöhnlicher Temperatur Zink auf einer Platinkathode und gegenüber einer

¹⁾ Das Potential des Chroms gegen $\frac{1}{1}$ -n-KCl wurde von W. MUTHMANN und F. FRAUNBERGER mindestens +0,63 Volt ermittelt [Sitzungsber. d. Bayr. Akad. d. Wissensch. 34, 212 (1904)].

²⁾ R. BUNSEN, Pogg. Ann. 91, 691 (1850); B. NEUMANN, Zeitschr. Elektroch. 7, 656 (1901).

Zinkanode fast in der theoretischen Stromausbeute abgeschieden werden, auch wenn die Lösung in bezug auf freie Schwefelsäure 0,1-normal ist. Elektrolysiert man aber eine neutrale, 0,001-n- $ZnSO_4$ -Lösung mit der gleichen Stromdichte, so entwickelt sich an der Kathode lebhaft Wasserstoff und neben wenig Zink entstehen hier reichliche Mengen von Zinkhydroxyd, durch welche der Elektrolyt bald milchig getrübt wird. Sehr begünstigt wird die Bildung des Hydroxyds, wenn man die Elektrolyse bei etwa 90° ausführt. Denn gesteigerte Temperatur bewirkt Erhöhung des Dissoziationsgrades des Wassers, also auch der Hydrolyse von Salzen, und begünstigt dadurch die Wasserstoffentwicklung. Andererseits wird, ganz ähnlich wie es für Sauerstoff schon festgestellt ist, wahrscheinlich auch für Wasserstoff mit gesteigerter Temperatur der Betrag der Überspannung geringer. Durch die Abscheidung dieser Verbindung vermindert sich an der Kathode die Zinkionenkonzentration so stark, daß dadurch die Wasserstoffentwicklung eine neue Begünstigung erfährt.

Ist nun ein Metall noch erheblich positiver als Zink, und ist zumal sein Hydroxyd sehr schwer löslich, so tritt der Fall ein, daß auch ein Strom von hoher Dichte an der Kathode aus der stark konzentrierten neutralen Metallsalzlösung nur Wasserstoff und das Metallhydroxyd abscheidet. Die Erfahrung hat gelehrt, daß von den starker elektropositiven Metallen das Mangan aus sehr konzentrierter Lösung noch abgeschieden werden kann, daß dagegen das Aluminium, das Magnesium und die Metalle der sogenannten seltenen Erden wie Cer, Lanthan usw. auch nicht aus hochkonzentrierter wässriger Lösung ihrer einfachen Salze, geschweige denn einer Lösung ihrer Komplexsalze vom Strome abgeschieden werden können, sondern daß an ihrer Stelle nur ihre schwer löslichen Hydroxyde an der Kathode entstehen.

Es sind nun aber nicht alle Hydroxyde der Metalle in Wasser so außerordentlich schwer löslich wie etwa Tonerde, sondern die Hydroxyde gerade der elektropositivsten Metalle, der Erdalkali- und der Alkalimetalle sind in Wasser löslich, ja zum Teil äußerst leicht löslich. Treten diese nun an der Kathode auf, während sich hier Wasserstoff entwickelt, so bewirkt ihre Entstehung nicht wie dort eine Verminderung der Metallionenkonzentration, da die Hydrate der Alkalien und alkalischen Erden etwa den gleichen Dissoziationsgrad wie ihre Salze haben; dagegen wird durch die starke Anreicherung der OH^- an der Kathode die H^+ -Konzentration vermindert, die Wasserstoffentladung also erschwert.

Das zur Wasserstoffentwicklung aus n-Alkalilauge erforderliche Mindestpotential beträgt nahe 0,5 Volt und das hier bei größeren Stromdichten sich einstellende Kathodenpotential wird auch bei hoher Überspannung kaum erheblich über 2 Volt liegen. DORN und VOLLMER¹⁾ aber fanden bei - 80° Natrium gegen Salzsäure um etwa 1,54 Volt positiver als Zink, welches bei +13° in Salzsäure tauchte; das Potential des Natriums läge demnach für - 80° bei etwa +2,34 Volt, während WILSMORE²⁾ auf anderem Wege das elektrolytische Potential des Natriums für gewöhnliche Temperatur zu +2,8 Volt, das des Kaliums zu +3,2 Volt abschätzte. Danach erscheint es im hohen Maße unwahrscheinlich, daß reine Alkalimetalle oder die ihnen im Potential ähnlichen Erdalkalimetalle aus wässriger Lösung an der Kathode abgeschieden werden.

b) Entstehung von Legierungen an der Kathode.

Die bisherigen Überlegungen betreffs der elektrolytischen Abscheidbarkeit elektropositiverer Metalle aus wässriger Lösung beschäftigten sich mit den Arbeitsbeträgen, welche einerseits zur Abscheidung des Wasserstoffes, andererseits zu der eines Metalles erforderlich sind. Die letzteren Beträge können nun er-

¹⁾ Wiedem. Ann. 60, 468 (1897)

²⁾ Zeitschr. phys. Ch. 35, 318 (1900)

ermindert werden, wenn statt des reinen Metalles auf der Kathode eine Legierung desselben, etwa mit dem Kathodenmaterial, vom Strome erzeugt wird. Legierungen besitzen sehr oft die Metalle, wie unten noch näher auszuweisen sein wird, eine kleinere Lösungstension als im freien Zustande. Ein Amalgam, mit welchem das Metall des Elektrolyten eine solche Legierung bildet, erleichtert also dessen elektrolytische Abscheidung, wirkt depolarisierend auf diese. In Gestalt solcher Legierungen können nun auch die elektrolytisch abscheidbaren Metalle, die Alkali- und Erdalkalimetalle, aus ihren wässerigen Lösungen elektrolytisch abgeschieden werden.

Besondere die Alkalimetalle sind dadurch ausgezeichnet, daß sie mit Quecksilber oder Zinn sehr leicht unter starkem Energieaustritt, unter lebhafter Wasserstoffentwicklung, kristalline Legierungen geben, in denen die Lösungstension der Metalle so herabgemindert ist, daß sie in ihnen viel weniger lebhaft als im freien Zustande Wasser zersetzen.

DAVY ist es bekannt, daß an einer Quecksilberkathode bei der Elektrolyse von Alkalisalz- oder Alkalihydratlösung zunächst gar kein Wasserstoff auftritt, sondern nur Alkali-amalgam entsteht¹⁾. Die Neigung des Quecksilbers zur Aufnahme von Alkalimetallen ist so groß, daß selbst das dem Kalium analoge Ammonium bei der Elektrolyse einer Salmiaklösung an einer Quecksilberkathode in Gestalt eines Ammoniaks und Wasserstoffs entwickelnden Amalgams elektrolytisch abgeschieden werden kann²⁾.

Potentiale von Natriumamalgamen, welche einige Zehntelprozent Natrium enthalten, fanden F. HABER und M. SACK³⁾ etwa 1,0 Volt positiver, als es eine Platinelektrode gegen die gleiche Natronlauge ist. Bei der hohen Überspannung des Wasserstoffes am Quecksilber kann eine Kathode aus diesem sehr leicht auf so hohe Potentiale polarisiert werden. Auch erheblich reichere Amalgame sind in ihren Potentialen, welche von den Verbindungen Hg_5Na und Hg_6Na herrühren, nur wenig positiver als die genannten, an Hg_6Na reicher Amalgame. Es ist deshalb bei einigermaßen hoher Stromdichte auch festes Natriumamalgam an der Kathode zu erhalten. Da die Verbindung Hg_6Na kristallisiert, genügt hierzu ein Natriumgehalt von nur 1,88 % an der Elektrodenoberfläche vorhandenen Amalgam.

Bei der elektrolytischen Erzeugung von Alkali-amalgamen ist die Kathode der Elektrolyse entfernt von dem Zustande, welcher ihrem Gleichgewicht mit der wässerigen Lösung entspricht. In diesen kehrt sie nach Unterbrechung der Elektrolyse bei dauernder Berührung mit der wässerigen Lösung freiwillig zurück, das Amalgam unter Wasserstoffentwicklung Quecksilber und gelöstes Alkali. Dieser Vorgang erfolgt nicht momentan, sondern braucht zu seiner Vollendung Zeit: er verläuft um so schneller, je reicher das Amalgam an Alkali ist. Auch während der Elektrolyse muß, da das Amalgam mit wässriger Lösung in Berührung ist, diese Wiederzersetzung eintreten. Anfangs, wenn der Natriumgehalt der Quecksilberkathode noch niedrig ist, zersetzt sich das Amalgam so langsam, daß noch keine Wasserstoffentwicklung sichtbar ist.

Da es aber wegen seiner spezifischen Leichtigkeit an der Oberfläche der Kathode bleibt, reichert es sich hier bald so weit an, daß deutliche Wasserstoffentwicklung eintritt. Diese wird nun immer lebhafter, der Zuwachs an Alkali an der Kathode immer langsamer. Schließlich wird sich in jedem Augenblicke viel Amalgam bilden und wieder zersetzen, so daß die Wasserstoff-

1. SV. ARRHENIUS, Zeitschr. phys. Ch. 11, 805 (1893).

2. Weitere Arbeiten hierüber: M. LE BLANC, Zeitschr. phys. Ch. 5, 467 (1890); A. COEHN, Org. Ch. 25, 425 (1900), 38, 198 (1904); Ber. d. d. chem. Ges. 37, 811 (1904). Elektroch. 8, 591 (1902). W. KETTEMBEIL, Zeitschr. anorg. Chem. 38, 213 (1904). Zeitschr. Elektroch. 8, 251 (1902); M. SACK, Zeitschr. anorg. Ch. 34, 286 (1903); R. REUTER, Zeitschr. Elektroch. 8, 801 (1902).

entwicklung jetzt genau der Stromstärke entspricht. Je schneller die Alkalizufuhr, je höher also die kathodische Stromdichte ist, um so höher muß der Alkalimetallgehalt in der Quecksilberoberfläche steigen, damit die Geschwindigkeit der Zersetzung des Amalgams derjenigen gleich wird, mit welcher es vom Strome erzeugt wird. Deshalb ist es hohe kathodische Stromdichte, durch welche man bis zur Abscheidung der Kristalle von $Hg_0.Na$ in der Quecksilberoberfläche gelangen kann.

An Quecksilberkathoden erfolgt also die Elektrolyse der Lösungen von Alkalisalzen bzw. Alkalihydraten unter sekundärer Wasserstoffentwicklung.

Besteht die Kathode statt aus flüssigem aus starrem Metall, so kann ihre Fähigkeit, Alkalilegerungen zu geben, nur von der äußersten Oberflächenschicht betätigt werden. Hier wird sich aber dann sehr schnell eine so alkalische Legierung bilden, daß sie auch alsbald nach Beginn der Elektrolyse sehr energisch mit Wasser reagiert: die nach Stromunterbrechung auf der Kathode verbleibende Menge der Alkalilegerung ist dann sehr gering. Daß tatsächlich auch an starren Kathoden, welche sich mit Alkalimetallen legieren können, vorübergehend solche Legierungen auftreten, konnten HABER und SACK¹⁾ folgendermaßen beweisen. Blei z. B. gibt mit Natrium Legierungen, deren Potentiale zwischen 4,5 und 6,1^o Na verhältnismaßig edel sind (0,6 bis 0,34 Volt negativer als H in *n*-Alkalilauge, darüber aber erheblich unedler 0,6 bis 1,0 Volt positiv gegen H in *n*-Alkalilauge) werden. Während jene mit Wasser nur schwach reagieren, treten die letzteren, z. B. solche mit 8^o Na, in Berührung mit Wasser in sehr lebhafte Wechselwirkung und der dabei frei werdende Wasserstoff verstäubt Wolken fein verteilten Bleis in die Flüssigkeit. Polarisiert man nun eine Bleifläche in Alkalilauge kathodisch, so findet lebhafterer Stromdurchgang von einigen Milliampere qcm erst statt, wenn sie etwa 0,75 Volt positiver als eine Wasserstoffelektrode im gleichen Elektrolyten ist; dabei wird die anfangs glatte Elektrode rauh. Offenbar ist es wieder die hohe Überspannung des Wasserstoffes am Blei, welche gestattet, ein Kathodenpotential zu erreichen, bei welchem Alkali-Ionen unter Bildung von Bleinatriumlegierungen entladen werden können: diese müssen hier aber nur in der äußersten Oberflächenschicht der Kathode verbleiben und erreichen hier sehr schnell einen Natriumgehalt über 6,2^o; dadurch ist das Kathodenpotential sowie die Fähigkeit der Elektrode gegeben, unter mechanischer Auflockerung des Bleis mit Wasser lebhaft zu reagieren. Steigert man an einer in Alkalilauge tauchenden Bleikathode die Stromdichte auf 0,3 bis 0,5 Amp qcm, so wird das Kathodenpotential um 1,5 Volt und mehr positiver als Wasserstoff gegen *n*-Alkalilauge, und die jetzt auf der Kathode entstehende natriumreiche Legierung zersetzt sich mit Wasser unter den gleichen Erscheinungen wie ein dickeres Stück einer durch Zusammenschmelzen von Blei mit etwas größeren Natriummengen gewonnenen Legierung: die Kathode wird nicht nur oberflächlich gelockert, sondern der sich an ihr entwickelnde Wasserstoff führt dunkle Wolken zerstäubten Bleis von ihr fort in den Elektrolyten. Diese, in Alkaliläugen von nahezu beliebiger Konzentration eintretende, zuerst von G. BREING und F. HANKE²⁾ beobachtete Erscheinung zeigt sehr deutlich, wie an der Kathode Natriumlegierungen vom Strom erzeugt werden und sich alsbald immer wieder unter Wechselwirkung mit Wasser von selbst zersetzen.

Ganz ähnliche Erscheinungen der oberflächlichen Auflockerung bei geringerer, der Verstäubung bei hoher Stromdichte zeigen in Alkalilauge auch Zinn, Wismut, Roseschies Metall, Thallium, Antimon, Arsen; auch eine kleine Quecksilberkathode gibt bei sehr hoher Stromdichte (von 7 Amp qcm) in Alkalilauge nach anfänglich überwiegender Bildung von Kaliumamalgam bei der dann heftig eintretenden Wasserstoffentwicklung starke Bildung von Quecksilbernebeln im Elektrolyten. Auch Platin überzieht sich, und zwar besonders leicht bei hoher Stromdichte, als Kathode in Alkalilösungen allmählich mit Platinschwarz, während Antode des-

¹⁾ A. S. O.

²⁾ Ber. 1. 1. Chem. Ges. 31 2741 1898

von der Kathode abfallen¹⁾. Auch das ist ganz das Verhalten, welches eine Zeit in geschmolzenes Natrium getauchtes Platinblech aufweist, wenn es in Alkohol gebracht wird, welcher die entstandene Platinnatriumlegierung Hinterlassung und teilweisem Losreißen von fein verteiltem Platin zerlegt. Die Auflockerungserscheinungen sind endlich auch an Zinkkathoden beobachtet.

In allen diesen Fällen wird man die kathodische Entstehung des Wasserstoffes bei der Elektrolyse von Alkalihydrat- und Alkalisalzlösungen als sekundär, der Einwirkung des primär und in Gestalt von Legierungen mit der Kathode verschiedenen Alkalimetalles auf Wasser beruhend ansehen. Der Beginn der Wasserstoffentwicklung aus Alkalilösungen, welcher, wie im vorigen Kapitel geschildert, umkehrbar beim Eigenpotential des Wasserstoffes an Platinkathoden auch in Alkalilauge erfolgt, darf aber, wie dort gezeigt, auf primäre Entladung der Wasserstoffionen des Wassers zurückgeführt werden. Dieser Vorgang entspricht nur den kleinen Stromstärken, welche wenig oberhalb der Zersetzungsspannung Alkalilauge durchfließen können. Sollte der Vorgang der Entladung der Wasserstoffionen in alkalischer Lösung auch größere Stromstärken erlauben lassen, so müßte, da die Konzentration der H^+ hier sehr klein ist, in Alkalilauge z. B. nur $0,6 \cdot 10^{-14}$ Grammionen H^+ in 1 Liter beträgt, die Geschwindigkeit ihrer Nachlieferung aus dem Wasser eine sehr große sein. Das trifft aber nicht zuzutreffen²⁾. Denn für lebhafteren Stromdurchgang durch in wässrige Alkalilauge tauchende Kathode bedarf es stets einer erheb-

Steigerung des Kathodenpotentials, und zwar, soweit bisher genauere Untersuchungen vorliegen, stets bis auf Werte, welche den Eigenpotentialen von Alkalimetallen entsprechen, bei denen also Alkali-Ionen an den betreffenden Kathoden reduziert werden können. Es ist daher wahrscheinlich, daß bei sehr kleinen Stromdichten aus Alkalilösungen an der Kathode primär die H^+ des Wassers, bei größeren Stromdichten daneben und vorwiegend die Alkali-Ionen (zu Legierungen mit der Kathode) entladen werden³⁾. Da an platinirten Kathoden auch bei größeren Stromstärken wegen ihrer großen Oberfläche nur kleine Stromdichten herrschen, könnte hier auch ein größerer Stromdurchgang auf primärer Wasserstoffentwicklung beruhen.

Die für die kathodische Abscheidung der Alkali-(und der Erdalkali-)metalle aus wässriger Lösung so wichtige elektrolytische Abscheidung von Legierungen ist eine sehr häufige Erscheinung. Es entsteht z. B. eine 2,1 bis 2,6% *Mg* enthaltende Nickelmagnesiumlegierung, wenn bei Gegenwart von Magnesiumsalzen aus einer Nickelsulfatlösung der Strom Nickel abscheidet, während ja reines Magnesium aus wässriger Lösung elektrolytisch nicht niedergeschlagen wird⁴⁾. Auch einander in Potentialen nach sehr nahestehende Stoffe, wie Eisen, Kobalt, Nickel, scheiden sich miteinander legiert gleichförmig metallisch ab⁵⁾; in diesen Legierungen ist stets Eisen oder Kobalt dem Nickel gegenüber stärker vorherrschend als in der Lösung. Diese Tatsache zeigt, daß die Abscheidung größerer Mengen aus Gemischen zusammengesetzter Legierungen aus gegebenen Lösungen sehr schwierig ist. Sie kann offenbar nur dann eintreten, wenn das Abscheidungsverhältnis der Metalle dasselbe wie ihr Konzentrationsverhältnis in der Lösung ist, eine allem Anschein nach bisher praktisch noch nicht verwirklichte Bedingung. Auch die in der Galvanostegie vielfach ausgeübte, unten noch näher zu erörternde elektrolytische Erzeugung bestimmt zusammengesetzter Niederschläge von Messing aus Komplexsalzlösungen von Kupfer und Zink ist nur in dünner Schicht mög-

¹⁾ F. HABER, Zeitschr. anorg. Ch. 16, 447 (1898).

²⁾ W. OSTWALD, Allg. Ch. 2, 1, 997.

³⁾ W. NERNST, Ber. d. d. chem. Ges. 30, 1558 (1897).

⁴⁾ A. COHEN, Zeitschr. Elektroch. 8, 593 (1902). A. SIEMENS, Zeitschr. anorg. Ch. 41, 249 (1904).

⁵⁾ H. W. TÖPFFER, Zeitschr. Elektroch. 6, 342 (1899); F. FOERSTER, ebenda 4, 162 (1897).

lich und das niedergeschlagene Messing enthält stets im Verhältnis zum mehr Kupfer als die Lösung; die Erzeugung solcher Legierungen von gleichmäßiger Zusammensetzung ist also bis jetzt auf nassem Wege in größerem Maßstab nicht durchführbar.

In enger Beziehung zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen ist die Tatsache, daß der Strom an der Kathode wasserstoffhaltige Metalle abscheiden vermag. Eine Palladiumkathode nimmt, wie zuerst GRAHAM gefunden hat, in saurem oder alkalischem Elektrolyten Wasserstoff so lebhaft in sich auf, daß zunächst an ihr Wasserstoffentwicklung gar nicht sichtbar wird, das Palladium wirkt also für Wasserstoffentladung als Depolarisator; dabei dehnt sich allmählich die besonders reichlich von Wasserstoff erfüllte, der Anode zugewandte Seite der Kathode so stark aus, daß sie sich gegen die Anode konvex wölbt, später aber kehrt sich die Biegung ins Gegenteil um, indem nun merkwürdigerweise die Rückseite der Kathode die stärkere Beladung erfährt¹⁾. Ähnliche Erscheinungen erfahren dünne Bleche von Gold, Platin, Silber, Kupfer, Blei, Zinn und Zinn²⁾, welche also auch Wasserstoff bei der Elektrolyse aufzunehmen vermögen. Auch die von G. BREDIG und F. HABER³⁾ beobachtete Erscheinung, daß Blei, weniger gut Wismut, bei hoher kathodischer Stromdichte auch in verdünnter Schwefelsäure (z. B. Blei bei 0,25 bis 0,5 Amp/qcm in kalter 1,5 bis 2 g H_2SO_4 in 1 Liter haltender Lösung) stark verstäubt, dürfte auf Bildung und Wiederzersetzung von Blei- bzw. Wismutwasserstofflegierungen beruhen. Merkwürdig ist es, daß diese Erscheinung, im Gegensatz zu der kontinuierlichen Verstäubung in alkalischer Lösung, nur für kurze Zeit an blanker Metalloberfläche auftritt, durch Bloßlegen neuer Oberflächen aber immer wiederholt werden kann.

Häufig ist die Erscheinung, daß der Strom wasserstoffhaltige Metalle niederschlägt. Besonders eingehend ist dies beim Eisen⁴⁾ studiert, welches aus der reinen Lösung seines Chlorürs oder Oxydulsulfats als dichter hellgrauer Niederschlag auf der Kathode erscheint. Dieser enthält reichliche Mengen Wasserstoff; aus einer Lösung von je $\frac{1}{2}$ Mol. $FeSO_4$ und $MgSO_4$ in 1 Liter wurden bei 0,022 Amp/qcm Eisen niederschläge von wenigen Gramm dargestellt und in ihnen 0,097 Gewicht prozent Wasserstoff, d. h. auf 1 Vol. Eisen 112 Vol. Wasserstoff gefunden. Die Wasserstoffmenge ist größer mit steigender Stromdichte; vor allem wichtig ist, daß die ersten Niederschläge auf der Kathode erheblich wasserstoffreicher sind als die folgenden. Die dadurch bewirkte stärkere Volumenausdehnung der unteren Schichten bewirkt, daß sich die Kathode konkav nach der Anode zu biegt oder der sehr spröde Niederschlag zerreißt und, von der Kathode sich abbiegend, in Halbzylindern aufrollt, die nach der Anode zu offen sind. Diese starken mechanischen Spannungen, vielleicht auch der Wasserstoffgehalt, sind im Elektrolyseisenerzeugnis nicht mehr vorhanden, wenn man es bei etwa 80° niederschlägt⁵⁾. Der Wasserstoffgehalt ist auch im elektrolytischen Kupfer⁶⁾ sowie Platin⁷⁾ nachgewiesen worden.

c) Die Form der elektrolytisch abgeschiedenen Metalle.

Die elektrolytische Abscheidung der Metalle muß man als einen Kristallisationsprozeß betrachten. Bei einem solchen können die einzelnen sich abscheidenden

¹⁾ TH. GRAHAM, Pogg. Ann. 136, 317; M. THOMA, Zeitschr. phys. Ch. 3, 69 (1868); C. HOITSEMA, ebenda 17, 1 (1895); A. COEHN, ebenda 38, 618 (1901); J. C. POGGENDORF, Pogg. Ann. 136, 483 (1869).

²⁾ GOUY, Compt.-rend. 96, 1495 (1883).

³⁾ a. a. O.

⁴⁾ LENZ, Pogg. Ann. 5. Ergänzb. 242 (1871); F. HABER, Zeitschr. Elektroch. 4, 410 (1898).

⁵⁾ F. FOERSTER, Zeitschr. Elektroch. 4, 163 (1897).

⁶⁾ J. C. POGGENDORF, Pogg. Ann. 75, 337 (1848).

⁷⁾ F. KOHLRAUSCH, Wiedem. Ann. 63, 423 (1898).

alle in der mannigfachsten Weise sich aneinander lagern. Dadurch wird die sehr verschiedenartige Form bedingt, in welcher die elektrolytischen Metallniederschläge entstehen. Aus den Lösungen der einfachen Salze der Metalle findet bald eine dichte, gleichmäßige und feinkörnige Ablagerung statt, wie bei Eisen, Kobalt und Nickel; sie kann hier so innig sein, daß unter Umständen z. B. das Nickel an der Kathode einen spiegelnden Überzug bildet. Zur Bildung größerer Kristalle, aber noch einen gleichmäßigen, fest zusammenhaftenden Überzug bilden, eignen Kupfer, Chrom und Zink, von denen dieses schon zur Bildung einzelner kleiner Auswüchse, zumal an Stellen höherer Stromdichte, also an den Rändern der Kathode, neigt, eine Neigung, welche bei dem aus seiner Sulfat- oder Chloridlösungen sich abscheidenden Kadmium noch stärker hervortritt. In einzelnen oft in verzweigten Nadeln und Blättern, die schnell nach der Anode hinüberzuziehen streben, scheiden sich aus den Lösungen ihrer einfachen Salze Silber, Gold, Thallium, Zinn ab, während Platin aus salzsaurer Lösung als mehr oder weniger feines, lockeres Pulver auf der Kathode erscheint.

Die Form der Niederschläge ist für das gleiche Salz in hohem Grade von der Konzentration der Lösungen abhängig. Steigert man diese sehr, so können Metalle, welche sonst einzelne Kristalle geben, in Gestalt dichter zusammenhängender Niederschläge auftreten, wie z. B. Blei¹⁾ aus gesättigter Nitratlösung, Zinn²⁾ aus hoch konzentrierter Chlorürlösung. Je geringer aber die Metallkonzentration wird, um so kleiner werden die abgeschiedenen Kristalle, um so lockerer der Zusammenhalt; so entsteht aus verdünnten Kupfersulfatlösungen pulveriges Kupfer, an der Kathode wenig festhaftendes Kupfer, beim Blei ein schwammiges Aggregat aus Nadeln, aus Zinklösungen Zinkschwamm usw.

Eine starke Verminderung der Konzentration der abzuscheidenden Metalle an einer Kathode wird nun durch eine Steigerung der Stromdichte bedingt. Diese ist also ebenfalls, und wie man sieht, im wesentlichen nur mittelbestimmend für die Form der Metallniederschläge. Es bedarf einer um so höheren Stromdichte, damit lockere oder pulverige Metallniederschläge entstehen, je höher die Konzentration des angewandten Elektrolyten ist³⁾.

Da man aber die während der Elektrolyse an einer Elektrode eintretenden Vermarmungserscheinungen, wenigstens soweit sie sich nicht auf die unmittelbar an der Elektrode angrenzende Lösungsschicht beziehen, durch Bewegung des Elektrolyten beseitigen kann, so vermag die gleiche Stromdichte aus der gleichen Metalllösung Metall in sehr verschiedener Form niederzuschlagen, je nachdem der Elektrolyt mehr oder weniger lebhaft bewegt wird. Wie aber schon oben gesagt wurde, bedarf es sehr energischer Bewegung der Lösungen gegen die Elektrode, um die in deren Umgebung durch höhere Stromdichten bewirkten Konzentrationsverminderungen auszugleichen. Diese Bewegung kann entweder dem Elektrolyten erteilt werden, indem man in ihm ein schnellaufendes Rührwerk anbringt, oder indem man den Elektrolyten gegen die Elektrode strömen läßt, ihn gegen diese spritzt⁴⁾, oder indem man die Elektrode in lebhafte Bewegung, z. B. schnelle Rotation, versetzt⁵⁾. So erhält man Kupfer aus langsam bewegter verdünnter Sulfatlösung bei 0,07 Amp/qcm als lockeres Pulver; läßt man aber die Zylinder gestaltete Kathode mit einer Geschwindigkeit von 1000—3000 Umdrehungen in der Minute rotieren, so bildet das Kupfer auf ihr einen dichten, kristallinen Überzug, auch wenn die Stromdichte 0,2 bis 0,3 Amp/qcm beträgt. Ähnlich günstige Wirkungen starker Gegeneinanderbewegung von Elektrolyt und Elektrode werden auch bei Zink und Nickel erzielt.

¹⁾ L. GLASER, Zeitschr. Elektroch. 7, 365, 381 (1900).

²⁾ W. PFANNHAUSER, Zeitschr. Elektroch. 8, 41 (1902).

³⁾ F. FOERSTER und O. SEIDEL, Zeitschr. anorg. Ch. 14, 106 (1897).

⁴⁾ J. B. C. KERSHAW, El. Rev. N. Y. 42, 405.

⁵⁾ Zeitschr. Elektroch. 7, 33 (1900); Elektrochem. Ind. 1, 310 (1903).

Da die Diffusionsgeschwindigkeit durch Temperatursteigerung stets erhöht wird, so kann auch letztere dem Eintreten zu starker Verarmungserscheinungen an arbeitenden Elektroden entgegenwirken. In der Tat hat sich z. B. beim Kupfer die Anwendung gesteigerter Badtemperatur als dem Erscheinen dichter Niederschläge günstig erwiesen, und auch beim Golde, welches aus kalter Chloridlösung leicht pulverig ausfällt, erlaubt die Benutzung heißer Chloridlösung selbst bei der hohen Stromdichte von 0,1 Amp/qcm kompakte Metallniederschläge zu gewinnen.

Die zuletzt erwähnte Stromdichte muß für die praktische elektrolytische Metallabscheidung als ausnehmend hoch bezeichnet werden. Die Neigung vieler Metalle, bei höherer Stromdichte pulverig auf der Kathode aufzufallen, wenn nicht besondere, in ihrer Durchführung immerhin nicht kostenlose Maßnahmen getroffen werden, führt zu dem praktischen Ergebnis, daß man bei elektrolytischen Metallabscheidungen Stromdichten von beschränktem Betrage anwendet; solche von 0,01 bis 0,02 Amp/qcm können bei gewöhnlicher oder mäßig gesteigerter Temperatur in diesem Zweige der angewandten Elektrochemie als die normalen gelassen werden, während bei andersartigen elektrochemischen Prozessen oft viel höhere Stromdichten benutzt werden.

Von sehr erheblichem Einfluß ist aber auch die Natur des Salzes, welchem ein Metall in der Lösung sich befindet, auf die Form, in welcher es vom Strome abgeschieden wird. So gestattet eine kieselfluorwasserstoffsaurige Lösung von Blei¹⁾ oder Kadmium²⁾, diese sonst zur Bildung von Kristallblättern oder ästeligen Auswüchsen neigenden Metalle in dichten, fein kristallinen Niederschlägen zu erhalten, welche als zusammenhängende, ebene Platten ganz leicht von Elektrolyt-Kupfer oder -Zink von der Kathode abzuheben sind. Umgekehrt wird Zink aus ammoniakalischer Lösung in einzelnen Kristallnadeln oder -blättern niedergeschlagen³⁾.

Besonders stark tritt der Einfluß des Elektrolyten auf die Form der kathodischen Metallabscheidung hervor, wenn die Lösung Komplexsalze enthält, deren Anionen das Metall sich befindet⁴⁾. Meist erhält man dann sehr körnige, glatte und dichte Niederschläge, z. B. von Gold, Silber, Kupfer, Zink aus ihren Lösungen in Cyankali, Natriumthiosulfat oder -tartrat. Auch das so beständig zur Bildung von Kristallnadeln neigende Zinn kann aus seiner Lösung mit Pyrophosphat oder Ammoniumoxalat als zusammenhängender Überzug wenigstens in dünner Schicht niedergeschlagen werden.

Unter Umständen ist es auch für die Form der Metallfällung nicht gleichgültig, in welcher Wertigkeitsstufe ein Metall in der Lösung vorliegt. So scheint Blei nur dann in größeren Kristallen, wenn der Elektrolyt ausschließlich zweiwertige Blei-Ionen enthält, während ein Gehalt an vierwertigem Blei in der Lösung stets die Abscheidung schwammigen Bleis verursacht⁵⁾.

Sehr merkwürdig ist der oft erhebliche Einfluß mancher zumal kolloidal in Lösung befindlichen organischen Stoffe, von denen oft nur Spuren genügen

¹⁾ A. G. BETTS, Elektroch. Ind. 1, 407 (1903).

²⁾ H. SENN, Zeitschr. Elektroch. 11, 229 (1905).

³⁾ TH. RICHARDS und G. N. LEWIS, Zeitschr. phys. Ch. 28, 3 (1899); F. FOERSTER, O. GÜNTHER, Zeitschr. Elektroch. 6, 303 (1899).

⁴⁾ Eine interessante Theorie dieses Verhaltens s. H. DANNEEL, Zeitschr. Elektroch. 9 (1903). Nach den Ausführungen von F. HABER (s. oben S. 107 u. 170) ist es wahrscheinlich, daß in vielen Komplexsalzlösungen die Metalle nicht durch Entladungen der mit den hoch komplexen Anionen im Gleichgewicht befindlichen, aber in verschwindender Konzentration vorhandenen Metallionen, sondern unmittelbar aus den komplexen Anionen abgeschieden werden: z. B. Silber aus seiner Cyankalilösung durch den Vorgang $AgCy_2 + e^- \rightarrow Ag + 2Cy^-$. Möglicherweise steht auch diese besondere Art der kathodischen Abscheidung in Zusammenhang mit der eigenartigen Form der aus Komplexsalzen vom Strome niedergeschlagenen Metalle.

⁵⁾ K. ELBS und F. W. RIXON, Zeitschr. Elektroch. 9, 267 (1903).

er kathodisch abgeschiedenen Metalle sehr wesentlich zu ändern. So in kleinen Mengen in Kupfersulfatlösungen vorhandener Gelatine oder Spuren auch den KupfERNIEDERSCHLAG äußerst feinkörnig, sammetartig, aber dünnlich¹⁾, ganz kleine Mengen von Gelatine beseitigen völlig die auch in wasserstoffsaurer Lösung nicht ganz fehlende Neigung des Bleis und Zinns, an den Elektrodenrändern ästelig auszuwachsen²⁾, und ähnliches in vielen anderen Fällen beobachtet. Die organischen Stoffe gehen dabei in das Elektrolytmetall über.

Eigentümliche Erscheinung beobachtet man manchmal an solchen, an denen eine Kathode durch die Oberfläche einer Metalllösung geführt wird: es tritt höchst nämlich oft das sich abscheidende Metall längs der Flüssigkeitsoberfläche als dünnes, nach oben trockenes, bald fein verästeltes, bald blattförmig an. Bedingt ist die Erscheinung durch geringe Mengen von Metallen, die auf der Lösung schwimmen. Auch an der Grenze zweier Flüssigkeiten treten ähnliche Erscheinungen auf: die hier sich abscheidenden Metalle wachsen sich längs der Grenzfläche aus, ohne in eine der beiden Flüssigkeiten auszuwachsen. Besonders beim Silber und beim Zink sind diese Tatsachen beobachtet worden³⁾.

Der Vorgang der elektrolytischen Metallfällung dürfte sich in Wirklichkeit ganz so einfach abspielen, wie es nach dem bisher Gesagten zu erwarten ist. Man kann Metalle aus ihren Salzlösungen auch dadurch abscheiden, wenn man auf letztere chemische Reduktionsmittel einwirken läßt. Wendet man verdünnte Lösungen an, so erhält man oft kolloidale Lösungen der Metalle, z. B. braune von Silber, purpurrote von Gold. Aus ihnen können unter Umständen die Metalle in Gestalt ihrer Hydrogele ausgefällt werden, d. h. in Gestalt meist dunkler, amorpher Niederschläge, welche mit verdünnten kolloidalen Lösungen geben. Sowohl diese wie die Gele sind unbeständig und gehen bei Berührung mit Säuren oder Salzlösungen von selbst in den stabileren kristallinen, regulinischen Zustand der Metalle über. Es liegen hier Fälle vor, in welchen eine zuerst von W. OSTWALD aufgestellte Einheit erkannte Regel zum Ausdruck kommt. Nach dieser sucht sich ein verlaufender chemischer Vorgang zunächst unter möglichst geringem Verbrauch freier Energie stets zur nächstliegenden Reaktionsstufe zu führen; es ist oft ein recht unbeständiges, ein metastabiles System und geht von selbst — oft noch wieder stufenweise — in das stabile System über, unter weiterem Austritt von freier Energie. Ein solches metastabiles System ist bei der Überführung des Systems (Metallion + Reduktionsmittel) in das stabile System (Metall + Oxydationsprodukt) sind die kolloidalen Metalle und die Hydrogele⁴⁾.

In der Elektrolyse verdünnter Metallsalzlösungen sind bisher durch kathodische Reduktion kolloidale Lösungen nicht beobachtet und können hierbei auch nicht entstehen. Dagegen liegen zahlreiche Beobachtungen⁵⁾ vor, nach denen aus stark verdünnten Metallösungen der Strom an der Kathode zu Metallniederschlägen führt, welche in längerer Berührung mit dem Elektrolyten, zumal auch mit konzentrierteren Salzlösungen oder mit der Luft von kolloidalen in regulinischen Zustand übergehen unter Änderung der Farbe und

¹⁾ BL, *Mitteilg. des k. u. k. militär-geographischen Instituts* 6, 51 (1886); F. FOERSTER, *Elektroch.* 5, 512 (1899).

²⁾ BETTS a. a. O. H. SENN a. a. O.

³⁾ OHLRAUSCH, *Sitzungsber. d. Würzburger Phys. med. Ges.* 1886; F. MYLIUS und O. FROMM, *Ann.* 51, 593 (1894).

⁴⁾ W. OSTWALD, *Elektroch. Ind.* 2, 395 (1904).

⁵⁾ POGGENDORF, *Pogg. Ann.* 75, 337 (1848); F. MYLIUS und O. FROMM, *Ber. d. Chem. Ges.* 27, 645 (1894); F. FOERSTER und O. SEIDEL, *Zeitschr. anorg. Ch.* 14, 125 (1897).

⁶⁾ L. MANN, *Zeitschr. Elektroch.* 3, 516 (1897).

unter Verdichtung. Beim Silber, Kupfer, Kadmium, Zink sind diese Erscheinungen festgestellt; beim Platin ist das Platinschwarz durch seine besondere Beschaffenheit ausgezeichnet: erst bei höherer Temperatur geht es in graues Platin über, die Wärmeentwicklung dabei kann ein Erglühen veranlassen. Mehrere „schwarze Metalle“, wie das schwarze Silber oder das schwarze Zink (welches z. B. aus neutraler 0,1-n $CuSO_4$ -Lösung mit 0,1 Amp/qcm Stromstärke erhalten wird), oder das Platinschwarz, haben sich als schwach wasserstoffhaltig erwiesen und geben beim Übergang in den regulinen Zustand den Wasserstoff ab. Dies für das Auftreten dieser Substanzen wesentlich ist, ist noch eine offene Frage. Aber auch Gele sind niemals rein (s. o. S. 93), und es ist Tatsache, daß beim Eingehen kleiner Mengen von metallischen Verunreinigungen in elektrolytisch niedergeschlagene Metalle dem Auftreten schwarzer Metalle sehr günstig ist. Die Anwesenheit kleiner Mengen von Bleisalzen in einer zur Erzeugung von Platinschwarz dienenden Platinlösung (S. 76). Mit dem Auftreten solcher Zwischenstufen aus verdünnten Metallsalzlösungen dürfte es zusammenhängen, daß aus solchen so leicht pulverige Metallniederschläge auf der Kathode entstehen.

Ebenfalls als ein metastabiles Zwischenprodukt, dessen Natur freilich noch völlig rätselhaft ist, muß das zuerst von GORE entdeckte „explosive Antimon“ angesehen werden. Während aus der Lösung von sulfantimonsaurem Natrium Na_3SbS_4 , also einem seiner Komplexsalze, sehr reines Antimon in feinen Kristallen auf Platten vom Strome sich abscheiden läßt²⁾, wird bei gewöhnlicher Temperatur aus einer salzsauren Lösung von mindestens 10 % Antimonchlorid auf der Kathode ein dichter, stahlblanker Überzug niedergeschlagen, welcher keine kristalline Struktur erkennen und sich bei ganz niedriger Temperatur zu feinstem Pulver zerreiben läßt. Bei gewöhnlicher Temperatur aber zerfällt diese Substanz durch Reibung oder Schlag mit explosiver Heftigkeit unter starker Wärmeentwicklung und Abstoßung von Antimontrichloriddämpfen in ein metallisch aussehendes Pulver, welches beim Erhitzen zu gewöhnlichem Antimon schmilzt und dabei kleine Mengen von $SbCl_3$ abgibt. Insgesamt enthält das bei 15° gewonnene explosive Antimon 4,5 bis 10,5 % $SbCl_3$, wenn im Elektrolyt 10 bis 85 % dieses Chlorids vorhanden sind; das Antimonchlorid ist im explosiven Antimon nicht als mechanisch eingeschlossen, sondern gehört zu dessen chemischen Eigenart.

d) Das Verhalten von Anionen bildenden Elementen an der Kathode

Anhangsweise sei hier noch das Folgende erwähnt: Wie oben schon erwähnt, veranlaßt kathodische Polarisierung an einer Elektrode, deren Eigenpotential durch ein Anionen bildendes Element, z. B. ein Halogen, bestimmt ist, also

— $\varepsilon = \frac{0,0002 T}{n} \log \frac{k c_{x_2}}{(c_x)^2}$ gegeben ist, denjenigen Vorgang, welcher den Wert des Potentials im gleichen Sinne verschiebt, wie die kathodische Polarisation, d. h. dasselbe positiver macht. Ein solcher Vorgang ist hier der im Sinne der folgenden Gleichung



verlaufende, welcher, indem er sich vollzieht, eine Verkleinerung von c_{x_2} und eine Vermehrung von $c_{x'}$ bewirkt. Demgemäß verschwinden an einer Kathode freie Halogene, indem sie zu Halogenionen reduziert werden, ganz so wie Metallionen hier zu Metallen reduziert werden.

¹⁾ Phil. Mag. [4] 9, 73 (1855); neuere Arbeiten rühren besonders her von E. RINGIER und W. E. RINGER, Zeitschr. phys. Ch. 47, 1 (1904), E. COHEN, E. COLLINS und TH. STEINBERG, ebenda. 50, 291 (1904).

²⁾ Zeitschr. Elektroch. 2, 524 (1896).

Besonders interessant treten diese Beziehungen an einer aus elementarem Te bestehenden Kathode hervor. Diese ist metallisch leitend und entsendet, in alkalischer Lösung, Telluranionen Te^{2-} in Lösung: $\text{Te} + 2\ominus \rightarrow \text{Te}^{2-}$, welche dieser an der Kathode eine tiefrote Farbe erteilen. Gelangt dann eine rote Lösung des Kaliumtellurids an der Oberfläche der Flüssigkeit unter Einfluß des Luftsauerstoffs, so oxydiert dieser im Sinne der Gleichung: $\text{Te}^{2-} + \text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Te} + 2\text{OH}^-$ hier wieder das Tellurid zu Kali und freiem Te , welches als dunkle Wolke sich abscheidet¹⁾.

2. Das Verhalten der Metalle an der Anode.

a) Allgemeines.

Wird eine metallische Elektrode anodisch polarisiert, so kann sie, wie in Kapitel 9 gezeigt, dem dadurch auf sie ausgeübten Zwange entsprechen, indem Metallionen in den Elektrolyten entsendet, sich auflöst. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß unter der Wirkung anodischer Polarisierung Anionen entstehen werden. Da im allgemeinen die Eigenpotentiale der Metalle viel positiver sind als diejenigen der Anionen bildenden Elemente, so ist meist zu deren Abscheidung eine stärkere anodische Polarisierung erforderlich als zur Auflösung von Metallen. Bezüglich der Verwirklichung dieser Möglichkeiten können nun drei Fälle eintreten:

1. Die ganze anodische Stromarbeit wird durch den Vorgang $M + n\oplus \rightarrow M^{n+}$ (so Bildung von Kationen) gedeckt, die Anode ist eine lösliche Anode; dies ist z. B. bei Anoden aus Silber, Kupfer, Blei, Zinn, Kadmium, Zink, welche in die Lösungen ihrer Salze tauchen.

2. Die anodische Stromarbeit wird ausschließlich durch den Vorgang



(so Entladung von Anionen) bestritten, die Anode ist eine unlösliche Anode. Dies trifft ganz streng zu nur an Anoden aus Platin, und annähernd streng an Anoden aus Iridium, Palladium, Eisen oder Nickel, bei den beiden letzteren einmal, wenn sie in Alkalilauge als Anoden dienen.

3. Die anodische Stromarbeit besteht gleichzeitig in einer Metallauflösung und einer Entladung von Anionen, die Anode ist eine teilweise lösliche Anode. Im Fall, daß an einer Kupferanode in Natronlauge gleichzeitig Kupferoxyd und Wasserstoff entstehen, oder daß an einer Goldanode in kalter Salzsäure Gold sich auflöst und zugleich Chlor sich entwickelt, gehört hierher.

Es soll im folgenden zunächst nur von löslichen Anoden die Rede sein und später soll der teilweise oder vollständige Verlust der Löslichkeit von Metall-Elektroden durch den Eintritt des sogenannten passiven Zustandes näher betrachtet werden.

b) Das Verhalten löslicher Anoden.

1. Das Potential sich lösender Anoden.

Das Auflösungsgehen eines Metalles an der Anode ist die Umkehrung seiner Abscheidung an der Kathode. Taucht ein lösliches Metall in die Lösung eines seiner Salze, so wird, wenn die kathodische Abscheidung dieses Metalles Arbeit gegen seinen Lösungsdruck erfordert, wie bei Zink, bei seiner Auflösung unter anodischer Polarisierung die gleiche Arbeit gewonnen werden, und wenn die Metallabscheidung, wie bei Kupfer, einen Arbeitsgewinn bedeutet, so wird die anodische Auflösung

¹⁾ G. MAGNUS, Pogg. Ann. 17, 521 (1829); J. C. POGGENDORF, ebenda 75, 349 (1848).

die gleiche Arbeit verbrauchen. Besteht also eine lösliche Anode aus dem Metall wie dasjenige ist, welches aus der Lösung an der Kathode niedergefällt wird, so hat die Gesamtarbeit an den Elektroden den Betrag Null, und der Stromertrag fällt keine andere Arbeit zu als die an der Anode in den Elektrolyten übergehenden Metallionen nach der Kathode zu transportieren, d. h. die Potentialdifferenz ist jetzt nur $= IR$, und wird erst gleich Null, wenn auch $I = 0$, d. h. unter solchen Bedingungen kann mit beliebig kleinen Spannungen der Stromdurchgang durch den Elektrolyten erfolgen. Das ist aber die Erscheinung, die theoretische Wichtigkeit für das Verständnis des Faradayschen Gesetzes, die elektrolytische Dissoziationstheorie oben (S. 47) hervorgehoben wurde.

Das eben Erörterte ist nun streng genommen ein Idealfall. Das Verhalten einer löslichen Anode ist nach der Nernstschen Formel bedingt durch die Konzentration der unmittelbar angrenzenden Lösung. Bei endlicher Stromdichte wird diese aber, ganz ähnlich wie die Lösung an der Kathode durch die Entladung verarmt, durch das Inlösunggehen der Anode gegenüber dem übrigen Elektrolyten sich konzentrieren, weil mehr Metallionen an der Anode in den Elektrolyten treten gleichzeitig von hier fortwandern und wegdiffundieren. Ebenso wie dort die Konzentrationsarmungen können hier die Anreicherungen an Metallionen auch durch Bewegung des Elektrolyten zum größten Teil, nicht aber ganz, beseitigt werden. Dadurch entsteht aber zwischen Anode und Kathode, wenn sie aus demselben Metall bestehen, eine Konzentrationskette, deren positiver Pol an der Anode liegt, deren EMK aber die Rolle einer freilich nur kleinen Polarisationsspannung spielt. Diese wird um so größer sein, je geringer die Flüssigkeitsbewegung und je höher die Konzentrationen an den Elektroden sind; bei sehr kleinen Strömen ist sie praktisch vernachlässigen, und dann gilt streng, daß die Polarisationsspannung bei beiden löslichen Anoden und von Kathoden desselben Metalles Null beträgt.

Die Steigerung der Konzentration einer Metallsalzlösung ist begrenzt durch die Sättigung der Lösung mit dem Metallsalz. Ist die Stromdichte so groß, daß die unmittelbar an die Anode angrenzende Lösungsschicht durch das Metallsalz übersättigt wird, so kristallisiert es auf der Anode aus und überzieht diese mit einer erhöhten Widerstand bietenden Salzhaut. Diese Möglichkeit ist ein zweiter Grund, warum man bei der elektrolytischen Darstellung von Metallen, zumal da, wo lösliche Anoden benutzt werden, und das in der Lösung vorhandene Salz nicht sehr löslich ist, hohe Stromdichten gern vermeidet.

II. Das Verhalten einer chemisch einheitlichen, löslichen Anode.

Betrachten wir nun den Vorgang des Inlösunggehens einer Anode genauer, indem wir zunächst ein einheitliches Anodenmaterial und zwar ein solches annehmen, welches nur eine Art von Ionen zu geben vermag, wie Silber oder Zink. Alsdann sollte die Anode eine genau durch die Strommenge, als die Coulombs oder Amperesekunden, gegebene Menge von Ionen in die Lösung zu entsenden. Aber schon dies ist nicht immer ganz genau zutreffend. Der Fall beim Silber, dessen Verhalten im Hinblick auf das Silbercoulometer bereits genau untersucht ist, fanden TH. RICHARDS und HEIMROD¹⁾, daß an der Anode ein wenig mehr Silber in Lösung ging als dem Vorgange $Ag + \oplus \rightarrow Ag^+$ entsprechen konnte. Sie nehmen an, daß diese eine gewisse, übrigens durch Umrührung mit Silber wieder aufzuhebende, Übersättigung der Lösung an der Anode herbeiführende Erscheinung darin besteht, daß von der Anode auch Komplexe $(Ag_n)^+$ als einwertige Ionen in kleinem Umfange in die Lösung übertreten. Der größte Teil zerfallen derartige Komplexe unmittelbar an der Anode in $Ag + Ag^+$, und das dabei entstehende Silber bedeckt als dünnes schwarzes Pulver als sogenannter Anodenschlamm, die Anode.

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 41, 302 (1902).

Das Zurückbleiben von Anodenschlamm bei der anodischen Auflösung eines chemisch einheitlichen Metalles tritt sehr oft ein, dürfte aber oft im wesentlichen eine andere Ursache als die eben erörterte zurückführbar sein. Die einzelnen Teile eines und desselben Metallstückes können nämlich untereinander mechanisch verschieden sein: die äußere Schicht des Metalles kann z. B. durch Walzen oder Pressen besonders dicht sein, oder beim schnellen Erkalten eines Gußstückes werden die zunächst erstarrten äußeren Teile durch die Volumenänderungen der noch erstarrenden inneren Teile gespannt oder zusammengedrückt werden. Da aber die elektrolytische Lösungstension (vgl. S. 120) eines Metalles der Ausdruck der freien Energie ist und diese durch die Wirkung äußerer mechanischer Kräfte sehr wohl kleine Änderungen erfahren kann, so werden die mechanisch verschieden beeinflussten Metallteilchen auch kleine Unterschiede ihres Lösungsgrades aufweisen. Der Strom aber sucht stets die geringste Arbeit zu leisten, und daher zunächst die leichter löslichen Anteile und läßt schwerer lösliche Teile zurück. Gelangen diese dabei in schlechten Kontakt mit der Anode, so ziehen sie sich noch mehr der Wirkung des Stromes und gehen in den Anodenschlamm über. Ein vollkommen restloses Inlösungsgehen einer starren Anode ist im allgemeinen nicht zu erwarten, auch wenn sie chemisch einheitlich ist.

Der Einfluß der mechanischen Bearbeitung eines Metalles auf seine Löslichkeit an der Anode¹⁾ tritt namentlich in der Tatsache hervor, daß gewalzte Anoden wenigstens oberflächlich sich oft viel schwerer lösen als gegossene und in üblicher Weise schnell erkaltete. Dies kann dahin führen, daß die oberflächlichen, von der mechanischen Bearbeitung getroffenen Schichten der Anode beim Lösen zum größten Teil übrig bleiben, während die darunter liegenden Teile gelöst, die Anode gleichsam ausgehöhlt wird²⁾. Dies ist bei technischem (bleihaltigem) Kupfer wie bei Silber beobachtet.

III. Das anodische Verhalten von Legierungen.

Der oben vorausgesetzte Fall, daß ein chemisch einheitliches Metall als Anode dient, ist praktisch immer nur mehr oder weniger angenähert zu verwirklichen, da absolut reine Metalle streng genommen nicht herstellbar sind.

Das anodische Verhalten von Legierungen wird offenbar stetig übergehen in dasjenige scheinbar chemisch einheitlicher Stoffe.

Eine Legierung ist ein Gemenge mehrerer, mindestens in chemisch nachweisbarer Menge vorhandener Metalle; sie kann unter Umständen auch kleine Mengen von Metalloxyden, -sulfiden, -phosphiden, -karbiden usw. enthalten, muß aber stets durchaus metallische Eigenschaften besitzen. Es sei hier lediglich der einfachste Fall erörtert, daß die Legierung aus zwei Metallen *A* und *B* besteht.

Eine solche Legierung ist im starren Zustande fast stets inhomogen. Für die Bestandteile des in der Legierung vorliegenden Gemenges kommen folgende Fälle in Betracht³⁾:

1. *A* und *B* vermögen sich nicht miteinander zu verbinden: Es kristallisiert aus dem zunächst homogenen Schmelzfluß beim Erkalten allmählich derjenige Bestandteil aus, für welchen die Schmelze den Sättigungsgrad erlangt, etwa *A*: wenn gelangt *B* in der verbleibenden Mutterlauge in immer größere Konzentration und erniedrigt deren Schmelzpunkt immer tiefer unter denjenigen des ersten Metalles *A*. Endlich ist dadurch bei der immer tiefer gewordenen Temperatur auch die Sättigung der Mutterlauge mit *B* erreicht, und dies kristallisiert ebenfalls mit aus; dadurch aber wird der Rest bei der herrschenden Temperatur reich an *A*, und dieses kristallisiert alsbald mit, usw. Jetzt erstarrt also die

¹⁾ Auch bei der rein chemischen Auflösung in Säuren zeigen dichtere Teile sich als weniger löslich als weniger dichte Teile.

²⁾ F. MYLITS und R. FUNK, Zeitschr. anorgan. Ch. 13, 151 (1897).

³⁾ Vgl. Handbuch der angewandten physikal. Chemie: A. FINDLAY, Die Phasenregel und ihre Anwendungen.

Mutterlauge im ganzen zu einem sehr innigen Gemisch von A und B und zu dem niedrigst schmelzenden, dem sogenannten eutektischen Gemenge, welche nun die zuvor ausgeschiedenen Kristalle von A miteinander verkittet.

2. A und B können sich miteinander zu einer oder mehreren, nach atomistischen Verhältnissen zusammengesetzten, Verbindungen vereinigen. Jedw. solche Verbindung spielt dann die Rolle eines Einzelindividuums für die Erstarrungsverhältnisse. Geben etwa A und B nur die Verbindung A_xB_y , so spielt diese, solange von A mehr in einer Schmelze vorhanden ist als dieser Form entspricht, gegenüber A die Rolle von B im Falle I, und sobald B im Überschuß ist, ihm gegenüber die von A . In der erstarrten Legierung befindet sich dann im ersten Falle, je nachdem im Schmelzflusse A oder A_xB_y zuerst die der Sättigung entsprechende Konzentration erreicht, A oder A_xB_y neben einem sehr innigen Gemisch von A und A_xB_y , und im zweiten Falle das eutektische Gemisch von A_xB_y und B gegenüber A_xB_y oder B .

Diese Verhältnisse werden dadurch oft verwickelter, daß der sich ausscheidende Bestandteil auch im festen Zustande ein Lösungsvermögen für seinen Legierungspartner hat. Statt reiner Kristalle von A und B oder A_xB_y scheiden sich dann feste Lösungen aus, z. B. von B in A , oder von A oder B in A_xB_y usw. Diese festen Lösungen, in denen der lösende Körper meist ein geringeres Lösungsvermögen auf den anderen ausübt als im flüssigen Zustande, spielen dann die Rollen der Einzelindividuen in obigen Fällen, jedoch mit dem Unterschiede, daß ihre Zusammensetzung keine konstante, sondern eine je nach der Zusammensetzung der Legierung variable ist. Haben beide Teile auch im festen Zustande ein erhebliches, aber begrenztes Lösungsvermögen für einander, so werden, wenn eine Reihe von Legierungen in Betracht kommen, in denen immer mehr B zu A gesetzt wird, die zunächst ausgeschiedenen Kristalle stetig an B zunehmen, bis zur Sättigung daran. Von nun an gesellen sich ihnen Kristalle von B zu, die mit A gesättigt sind; das gegenseitige Mengenverhältnis beider Kristallarten verschiebt sich immer mehr zugunsten der letzteren Kristalle, und endlich sind diese nur allein die sich ausscheidenden. Von nun an entsteht wieder nur eine, in ihrer Zusammensetzung dem reinen Metall B sich stetig nähernden Kristallart.

Das Potential eines Gemenges von zwei einzelnen Metallen¹⁾ bestimmt offenbar sein Verhalten als Anode; sein Wert ist stets der des positiveren von beiden Metallen, solange auch nur kleine Mengen desselben an der Oberfläche der Legierung frei vorhanden sind²⁾.

Befindet sich das positivere Metall aber in fester Lösung in einem negativeren Metall, so ist jetzt seine Lösungstension eine geringere als die des freien Metalles, ganz so wie der Dampfdruck des in Wasser gelösten Äthers kleiner ist als der des reinen Äthers. Ganz dasselbe gilt für eine feste Lösung eines negativeren Metalles durch ein positiveres für den Lösungsdruck des letzteren, gleich wie auch der Dampfdruck des Wassers durch gelösten Äther vermindert wird. Treten solche feste Lösungen auf, so wird also das Potential der Legierungen mit zunehmender Menge des negativeren Bestandteiles sich dessen Eigenpotential allmählich und stetig nähern. Bestehen zwei gesättigte feste Lösungen in mannigfachen Mengenverhältnissen nebeneinander, so entspricht diesem Gleichgewicht ein konstanter Lösungsdruck, ganz wie das System Wasser-Äther einen unveränderlichen Dampfdruck bei konstanter Temperatur besitzt, solange mit Wasser gesättigter Äther und mit Äther gesättigtes Wasser nebeneinander bestehen.

Beispiele für diese dem Falle 1 entsprechenden Möglichkeiten sind Kadmium-Zinn- sowie Kupfer-Silber- und Blei-Wismut-Legierungen. Die Potentiale der ersteren

¹⁾ Vgl. W. OSWALD, *Allgem. Ch.* 11, 1, 906, W. NERNST, *Zeitschr. phys. Ch.* 23, 539, 1897; A. OGUN, ebenda 27, 285 (1898), vgl. auch F. HABER, *Zeitschr. Elektroch.* 8, 541 (1902), W. REINDERS, *Zeitschr. phys. Ch.* 42, 225 (1903).

²⁾ ST. LINDFELT, *Wiedem. Ann.* 35, 311 (1889).

ber Kadmium bzw. der zweitgenannten Legierungen gegenüber Kupfer in den Sulfatlösungen bestimmte HERSCHKOWITSCH¹⁾:

Kadmium - Zinn		Kupfer - Silber	
Molekularprozent <i>Cd</i>	EMK für <i>Cd/n-CdSO₄/</i> Legierung in Millivolt	Molekularprozent <i>Cu</i>	EMK für <i>Cu/n-CuSO₄/</i> Legierung in Millivolt
89,3	0,2	94,9	—11,0
57,1	0,2	91,3	—12,0
41,8	0,0	57,5	—13,6
25,8	0,4	23,1	—27,0
10,7	—0,2	16,5	—29,6
5,3	—0,4	6,6	—37,0
2,7	—2,6	1,7	—70,0
1,1	—137,6		
0	—163		

Im Falle Kadmium-Zinn ist, wie man sieht, das Potential der Legierung fast weg von dem des Kadmiams nicht verschieden, und erst von sehr kleinem Zinngehalt an geht das Potential schnell aber stetig in das des Zinns über, was wohl kleine Kadmiummengen zu lösen vermag. Beim Kupfer-Silber tritt schon von recht hohem Kupfergehalt an allmählicher Potentialabfall ein, das Kupfer ist wohl im festen Silber gelöst, wie es auch die Farbe der Legierung andeutet. Der Fall des Nebeneinanderbestehens zweier gesättigten Lösungen endlich ist von SHEPHERD²⁾ für Bleiwismutlegierungen in Bleisulfatlösung beobachtet: deren Potential steigt, bis dem Blei 10% *Bi* zugefügt ist, ist dann konstant bis etwa 90% *Bi* in der Legierung vorhanden sind und steigt nun an stetig auf den Wert des reinen Wismuts. Hier sind also offenbar Legierungen 90% *Pb*, 10% *Bi* und 10% *Pb*, 90% *Bi* die beiden gesättigten festen Lösungen.

Scheidet sich ein in einem zweiten gelöstes Metall beim Erstarren der Legierung eine chemische Verbindung mit diesem aus, so ist dieser Fall ein Analogon davon, daß ein Körper, etwa aus Wasser, mit Kristallwasser kristallisiert. Wie dessen Kristallspannung meist sehr erheblich geringer ist als die des reinen Wassers, so ist auch mit der Lösungstension von Kristallmetall. Darauf beruht das oft benutzte Verfahren, bei Gegenwart eines Überschusses des positiveren Metalles etwaige Verbindungen desselben mit einem negativeren zu isolieren, indem man durch geeignete Lösungsmittel den Überschuß des reinen Metalles beseitigt, während die Verbindung ungelöst zurückbleibt. So wurden z. B. aus überschüssigem Kupfer Zn_2Cu ³⁾, aus überschüssigem Aluminium $AuAl$, $NiAl_3$, Pt_3Al_{10} ⁴⁾, $MgAl_4$ ⁵⁾, aus überschüssigem Magnesium $AlMg_2$ ⁵⁾, aus überschüssigem Kadmium $MgCd$ ⁶⁾, Cd_3 ⁷⁾, aus überschüssigem Zinn $PtSn_4$, $RhSn_3$, $IrSn_3$, $RuSn_3$ ⁸⁾, Cu_3Sn ⁹⁾ u. stetig zinnreichere Kristalle (feste Lösungen?), aus überschüssigem Eisen

¹⁾ Zeitschr. physik. Ch. 27, 123 (1898). Vgl. auch A. P. LAURIE, Journ. Chem. Soc. 1888, 14: 1889, 677; Philos. Mag. [6], 33, 94.

²⁾ Journ. Phys. Chem. 7, 15 (1903).

³⁾ H. LE CHATELIER, Compt. rend. 120, 835 (1895).

⁴⁾ O. BRUNCK, Ber. d. D. chem. Ges. 34, 2733 (1901).

⁵⁾ O. BOUDOUARD, Compt. rend 132, 1325 (1901).

⁶⁾ Derselbe, ebenda 133, 1003 (1901).

⁷⁾ C. T. P. DENSO, Zeitschr. Elektroch. 9, 135 (1903).

⁸⁾ H. DEBRAY, Compt. rend. 104, 1470, 1577, 1667 (1887).

⁹⁾ H. LE CHATELIER a. a. O., F. FOERSTER, Zeitschr. anorgan. Chem. 10, 309 (1895).

WFe_2 ¹⁾, CFe_2 ²⁾ usw. durch Behandeln der Legierungen mit verdünnten S oder mit Salmiaklösung als kristalline Verbindungen abgeschieden.

Das Potential einer Legierung, in welcher solche Verbindungen enthalten sind, wird, solange der Gehalt der Legierung an positiverem Metall noch groß ist, als in der an diesem reichsten Verbindung, das des reinen Metalles sein, dieses ja frei im Überschusse neben der Verbindung vorliegt, sofern feste Li ausgeschlossen ist. Sobald aber die Legierung die Zusammensetzung der Verbindung hat, wird das Potential schnell abfallen. Sofern die Verbindung positiveres Potential besitzt, als der reine negativere Legierungspartner, dessen Potential das der Legierung werden. Dieser Fall tritt z. B. ein bei Kupfer- und Zink-Silberlegierungen, deren Potentiale gegen Zinn in gesättigter Chloridlösung bzw. Zinn in normaler Sulfatlösung von HERSCHKOWITSCH folgendermaßen gefunden wurden:

Zinn-Kupfer		Zinn-Silber	
Molekularprozent Sn	EMK für $Sn/SnCl_2$ / Legierung in Millivolt	Molekularprozent Zn	EMK für $Zn/Zn-2n$ / Legierung in Millivolt
80,9	0,3	89,0	16,0
68,1	0,4	86,3	16,0
49,7	0,6	85,35	18,0
34,5	5,5	82,64	144
30,3	18,0	80,85	224
28,19	125	77,09	720
25,43	195	68,4	874
20,7	190	57,9	896
11,8	188	41,5	870
0	190	0	950

Der Verlauf dieser Potentiale (Kurve III u. IV), sowie der oben angegeben von $Cd-Sn$ (Kurve I), und $Cu-Ag$ (Kurve II) ist durch die nebenstehende Kurvenzeichnung (Fig. 63) veranschaulicht. Der scharfe Abfall der Kurve

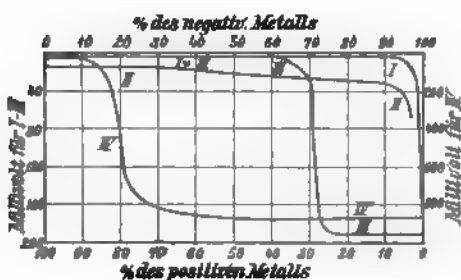


Fig. 63.

Oberflächenschichten sind, deren Potential für den Lösungsvorgang maßgebend ist. Es wird also nur so lange der positivste Legierungsbestandteil in Lösung gehen, als er von der Lösung auch erreicht werden kann. Das hängt nun allem von der Menge des positiven Bestandteiles ab, da diese offenbar der Angriffsfläche entspricht. Daneben ist auch die Struktur der Legierung

¹⁾ A. R. BEHRENS und H. VAN LINGE, Zeitschr. analyt. Chem. 33, 513 (1894).

²⁾ F. MYLIUS, F. FOERSTER und G. SCHÖNE, Zeitschr. anorgan. Chem. 13, 38 (1896).

mmend: in je größeren Teilen der positivere Bestandteil vorliegt, um so weiter
en die Angriffskanäle sein, durch welche der Elektrolyt auf tiefere Teile
en kann.

Man ersieht aus diesen Überlegungen, daß eine Trennung zweier mitei-
n-er legierten Metalle durch anodische Auflösung sehr oft untunlich oder
destens unvollständig sein wird. Eine weitgehende Entziehung nur des posi-
tiven Teiles einer Anode durch elektrolytische Auflösung ist nur dann möglich,
wenn er in der Legierung stark überwiegt. Der dabei zurückbleibende Anoden-
schlamm enthält die edleren, d. h. negativeren Bestandteile der Legierung. Daß
er aber in reiner Form, frei von dem positiven Metalle, zurückblieben, ist nach
den oben Dargelegten nicht zu erwarten.

Die tatsächlichen, sehr mannigfachen Erscheinungen erhellen am besten aus
Beispielen, den vorliegenden Beobachtungen entnommenen Beispielen.

Besteht die Anode aus hochgereinigtem, sehr wenig Blei und Kadmium ent-
haltendem Zink, so bildet dieses große Kristalle, zwischen denen die die Ver-
einigungen enthaltende Mutterlauge als eutektische Mischung erstarrt ist. Die
dieser mit dem insgesamt vorhandenen Blei oder Kadmium in Berührung be-
findlichen Anteile des Zinks können beim Erstarren gewisse Mengen jener Metalle
behalten. Diese aber vermindern den Lösungsdruck des Zinkes. Der Strom
setzt genug reines Zink vor und läßt nun die dessen Kristalle umgebenden ver-
einigten Teile ungelöst, obgleich in ihnen der Gehalt an fremden Stoffen ge-
wöhnlich unter 0,1 % herabgehen kann¹⁾. Je höher durch Steigerung der Strom-
dichte das Anodenpotential wird, um so weniger werden natürlich auch diese
in den Unterschiede der Lösungstension sich betätigen, um so ärmer an Zink wird
der Rückstand sein.

In einer Bleiantimonlegierung kann gegenüber einer Lösung von Bleisiliko-
nid, selbst wenn der Antimongehalt 10 % beträgt, auch bei niedriger Strom-
dichte, von etwa 0,006 Amp/qcm, das Blei aus dem zurückbleibenden Antimon
in Strome so weit herausgelöst werden, daß der Anodenrückstand nur 30,0 % *Pb*
enthält. Bei der Stromdichte 0,01 Amp/qcm geht aber aus solcher Anode be-
reits Antimon mit in Lösung.

Eine Silber-Kupfer-Legierung mit 50 bis 60 % *Cu* kann dagegen auch bei
hoher Stromdichte nicht anodisch gelöst werden, ohne daß auch Silber in den
Elektrolyten übertritt.

Behandelt man eine Kadmiumanode, welche 5 bis 10 % *Cu* enthält, in neu-
traler Kadmiumsulfatlösung mit einer Stromdichte von etwa 0,01 Amp/qcm, so
hinterbleibt auf der Anode eine dicke, weiche Schicht der kristallinen Verbindung
*CuCd₃*²⁾. Da diese selbst 84,15 % *Cd* enthält, ist der Rückstand verhältnis-
mäßig nur wenig kadmiumärmer als die ursprüngliche Legierung, und enthält
z. B., wenn in dieser 5 % *Cu* vorhanden waren, etwa $\frac{1}{3}$ der ursprünglichen
Kadmiummenge der Anode. Ist die Stromdichte aber wesentlich größer als die
angegebene, so wird auch das Kristallkadmium der Verbindung gelöst, es hinter-
bleibt auch freies Kupfer an der Anode, doch können auch kleine Mengen des-
selben jetzt mit in Lösung gehen, da *CuCd₃* sich auch im ganzen lösen kann.
Eine weitgehende Trennung von *Cu* und *Cd* wird also durch anodische Lösung gar
nicht möglich sein.

Wird eine Zinnplatte mit 10 % Kupfer in Zinnchlorür als Anode benutzt, so
geht Zinn in Lösung, während graue Kristalle als Anodenschlamm zurückbleiben,
welche mehr Zinn enthalten als der Verbindung *Cu₃Sn* entspricht. Dieser Rück-
stand ist also viel ärmer an Zinn, als der obige an Kadmium, er bleibt auch
bei verhältnismäßig hoher Stromdichte unangegriffen. Enthält aber die Anode

¹⁾ F. MYLUS und O. FROMM, Zeitschr. anorgan. Chem. 9, 163 (1895).

²⁾ P. DENSO, Zeitschr. Elektrochem. 9, 135 (1903).

60% Cu (der Formel Cu_3Sn entsprechen 61,17% Cu), so kann jetzt nur Lösung erfolgen durch Zersetzung von Cu_3Sn , unter Abgabe von Zinn. Sobald nun die Oberfläche zinnfrei ist, muß sich Kupfer lösen, dann wieder Zinn usf., so daß also jetzt die Legierung als Ganzes sich löst. Ganz ähnlich verhält sich eine Anode aus technischem Messing, welches stets kupferreicher ist als Zn_2Cu , und viele andere Legierungen, in denen der elektropositive Bestandteil nicht stark überwiegt.

IV. Wie verhält sich eine Metallanode, welche mehrere Arten von Ionen liefern kann?

Noch nicht ganz im gleichen Maße experimentell geklärt wie die oben geschilderten Verhältnisse sind die Tatsachen, nach denen man die Frage beantworten kann: Wie verhält sich ein Metall als Anode, welches verschiedenwertige Ionen zu bilden vermag? Die Erscheinungen liegen hier dadurch verwickelt, daß die an sich schon recht mannigfachen, allein durch die Potentialverhältnisse gegebenen Möglichkeiten noch durch Reaktionswiderstände, welche unter Umständen der Ionenbildung entgegentreten können, gestört werden. Betrachten wir, wie es im Vorangehenden durchweg geschah, zunächst nur solche Fälle, in denen der anodischen Lösung von Metallen keine besonderen Widerstände entgegentreten, so ergibt sich die Antwort auf obige Frage lediglich im Hinblick auf die Potentialverhältnisse eines Metalles gegen die Lösungen seiner verschiedenen Ionen. Angenommen, es handele sich um ein Metall M , welches zwei verschiedenwertige Ionen zu geben vermag, von denen das der niederen Wertigkeit mit M_n , das der höheren mit M_h bezeichnet sei, und deren Wertigkeit n bzw. h positiven Ladungen entspricht, so können drei verschiedene Vorgänge und demgemäß drei Potentiale in Frage kommen, nämlich

I. das, welches dem Übergange des Metalles in die niedere Verbindungsstufe entspricht:

$$I. \quad \varepsilon_{M \rightarrow M_n} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_M}{p_{M_n}},$$

II. das, welches dem Übergange des Metalles in die höhere Verbindungsstufe entspricht:

$$II. \quad \varepsilon_{M \rightarrow M_h} = \frac{RT}{hF} \ln \frac{P_M}{p_{M_h}},$$

III. das, welches dem Übergange der niederen in die höhere Verbindungsstufe entspricht:

$$III. \quad \varepsilon_{M_n \rightarrow M_h} = \frac{RT}{(h-n)F} \ln \frac{K p_{M_n}}{p_{M_h}}.$$

Denken wir uns den Übergang eines Grammatoms eines Metalles in sein höherwertiges Ion einmal unmittelbar verlaufend, und ein andermal zunächst zum niederwertigen Ion und erst von diesem zum höherwertigen geführt, so können die auf beiden Wegen zu erhaltenden oder aufzuwendenden Beträge an elektrischer Arbeit keine verschiedenen sein, weil ganz allgemein bei konstant gehaltener Temperatur die einen umkehrbaren Vorgang begleitenden Energieänderungen unabhängig sind von dem Wege, auf welchem er verläuft. Die elektrische Arbeit, welche auf dem erstgedachten Wege gewonnen wird, beträgt

$$hF \cdot \varepsilon_{M \rightarrow M_h};$$

diejenige, welche der Vorgang auf dem zweiten Wege liefert, ist

$$nF \cdot \varepsilon_{M \rightarrow M_n} + (h-n)F \cdot \varepsilon_{M_n \rightarrow M_h}.$$

ide Beträge sind gleich, also folgt:

$$\varepsilon_{M \rightarrow M_h} = \frac{n \cdot \varepsilon_{M \rightarrow M_n} + (h - n) \varepsilon_{M_n \rightarrow M_h}}{h}.$$

Hierbei ist vorausgesetzt, wie aus der Ableitung der Formel erhellt, daß die Konzentration von M_n für Potential I und III die gleiche ist, und ebenso diejenige von M_h für Potential II und III. Diese von R. LUTHER¹⁾ gefundene wichtige Beziehung lehrt, daß das zweite der oben genannten Potentiale stets zwischen den Werten des ersten und dritten liegt, wofern nicht alle drei Potentiale einander gleich sind. Für die gegenseitige Lage der drei Potentiale I, II und III bestehen dann zwei Möglichkeiten: entweder das erste Potentiale $\varepsilon_{M \rightarrow M_n}$ ist das positivste und das dritte $\varepsilon_{M_n \rightarrow M_h}$ das negativste, oder umgekehrt, das letztere ist das positivste und das erstere das negativste. Wir wollen diese beiden Möglichkeiten als Fall A und B bezeichnen. Wenn wir von links nach rechts immer negativere Potentiale angeben, so bestehen die Potentiallagen:

	I	II	III
im Fall A	$\varepsilon_{M \rightarrow M_n}$;	$\varepsilon_{M \rightarrow M_h}$;	$\varepsilon_{M_n \rightarrow M_h}$
	III	II	I
im Fall B	$\varepsilon_{M_n \rightarrow M_h}$;	$\varepsilon_{M \rightarrow M_h}$;	$\varepsilon_{M \rightarrow M_n}$.

Die Potentiale I—III sind nun in ihrem Betrage abhängig von den Ionenkonzentrationen in den Lösungen, auf welche sie sich beziehen, und zwar in dem Sinne, daß I immer negativer wird, wenn p_{M_n} wächst, III aber dadurch immer positiver wird, zumal wenn zugleich p_{M_h} abnimmt; letzterer Umstand macht aber auch II immer positiver. Die Luthersche Beziehung lehrt nun, daß wie immer M_n und M_h sich ändern, das Potential II stets zwischen I und III liegt. Aber es kann der Wechsel der Konzentrationen von M_n und M_h es dahin bringen, daß I und III gegenüber II ihren Platz tauschen. Soll für ein Metall ausgesagt werden, ob bei ihm Fall A oder Fall B vorliegt, so kann das also nur für bestimmt abgegrenzte Konzentrationen geschehen. Wir wollen annehmen, daß die Potentialwerte, welche zur Kennzeichnung der Fälle A und B dienen, auf gleiche Ionenkonzentrationen von M_n und M_h , etwa die Konzentration von je 1 Grammion im Liter, bezogen sind. Solche Ionenkonzentrationen sind annähernd nur in den Lösungen der einfachen Salze der Metalle möglich.

Taucht nun ein Metall, für welches der Fall A gilt, in eine Lösung, in welcher vorher keines seiner Ionen in praktisch nachweisbarer Menge vorhanden ist, und in welcher ein einfaches Salz von ihm bestehen kann, so wird bei anodischer Polarisierung zunächst nur der Vorgang $M \rightarrow M_n$ eintreten, weil ihm das positivste Potential entspricht, er die geringste anodische Polarisierung beansprucht. Das Metall sendet dann seine niedrigerwertigen Ionen in Lösung. Dadurch steigt in dieser die Konzentration von M_n an und wird das erste Potential immer negativer. Ist nun die Entfernung der Potentialwerte von $\varepsilon_{M \rightarrow M_n}$ und $\varepsilon_{M \rightarrow M_h}$ für gleiche Ionenkonzentrationen keine zu große, so kann für hohe Konzentrationen von M_n und niedrige, aber noch praktisch erkennbare Konzentrationen von M_h Gleichheit der beiden Potentiale eintreten. Dann wird auch der Vorgang $M \rightarrow M_h$ an der Anode in merklichem Umfange möglich und wird M_h in einer der Gleichheit beider Potentiale entsprechenden Konzentration an der Anode auftreten. In solchem Falle sind, wie sich aus der Lutherschen Formel ergibt, nicht nur das erste und zweite, sondern alle drei Potentiale einander gleich; M_h kann daher dann ebensogut durch den Vorgang $M_n \rightarrow M_h$ wie durch $M \rightarrow M_h$ an

¹⁾ Zeitschr. physik. Chem. 34, 488 (1900); 36, 391 (1901).

der Anode entstehen. Das Auftreten der Gleichheit aller Potentiale im Falle A wird durch hohe anodische Stromdichte begünstigt, weil diese eine große Konzentration von M_n an der Anode veranlaßt. In dem Maße wie M_h neben M_n unter solchen Bedingungen entsteht, scheint die Anode mit einer Wertigkeit sich zu lösen, welche etwas über der niedrigsten Wertigkeit des Metalles liegt. Stets aber müssen im Falle A die niedrigerwertigen Ionen in weit überwiegendem Maße bei der Auflösung des Metalles zu einfachen Salzen entstehen. Ein aus dem Metall und einer wesentlich M_h und höchstens ganz untergeordnet M_n enthaltenden Lösung willkürlich hergestelltes System ist unbeständig, da in ihm der den hier möglichen höchsten Verlust an freier Energie veranlassende Vorgang $M \rightarrow M_n$ eintreten kann, indem die zur Bildung von M_n erforderlichen Ladungen von M_h abgegeben werden; letzteres wird ermöglicht dadurch, daß der dieser Ladungsentnahme entgegenstehende Vorgang $M_n \rightarrow M_h$ das negativere Potential besitzt und daher den Vorgang $M \rightarrow M_n$ nicht aufhalten kann. Die Summe der in solchem System von selbst sich abspielenden Vorgänge entspricht der Gleichung



und ist vollkommen analog der bei der Fällung von Kupfer durch Zink sich abspielenden Vorgänge. Die der angegebenen Gleichung entsprechende Reaktion verläuft so lange, bis die Konzentration von M_n sich auf einen so hohen Betrag gesteigert, die von M_h sich auf einen so kleinen Betrag vermindert hat, daß Gleichheit aller Potentiale, also Gleichgewicht, eingetreten ist. Fall A ist also chemisch dadurch gekennzeichnet, daß das Metall in Berührung mit einfachen Salzen der höheren Oxydationsstufe diese mindestens weitgehend unter Bildung der niederen Oxydationsstufe verschwinden läßt.

Der Fall A liegt vor bei einer Eisenanode in Eisenvitriol oder Eisenchlorür, deren Potential in normaler Fe^{++} -Lösung etwa +0,66 Volt beträgt, während das Potential einer möglichst reinen normalen Eisenchlorürlösung gegen Platin nicht positiver als etwa -0,22 Volt sein dürfte; Eisen reduziert daher Ferrisalze zu Ferrosalzen. Ähnlich verhält sich Zinn in Zinnchlorür¹⁾, Salzsäure, Schwefelsäure und ihren Natriumsalzen²⁾, Blei gegenüber Salzsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure³⁾, Natronlauge⁴⁾. Stets entstehen hier so gut wie ausschließlich zweiwertige Ionen aus dem Metalle der Anode und die gleichzeitig auftretenden Mengen drei- und vierwertiger Ionen sind verschwindend klein. Auch Antimon und Wismut gehen in Natriumchlorid- und in Salzsäurelösungen bei anodischer Polarisierung praktisch ausschließlich dreiwertig in Lösung³⁾.

Im Falle B findet, wenn ein Metall, für welches dieser Fall gilt, in eine Lösung taucht, welche praktisch frei ist von seinen Ionen, und in welcher seine einfachen Salze bestehen können, bei anodischer Polarisierung der Vorgang $M \rightarrow M_h$ als der leichteste statt. Wird durch Steigerung der Konzentration von M_h der Wert des zweiten Potentials immer negativer, so kann, je nach der Entfernung der Werte von $\epsilon_{M \rightarrow M_h}$ und $\epsilon_{M \rightarrow M_n}$ für gleiche Ionenkonzentrationen, früher oder später auch eine praktisch nachweisbare kleine Konzentration von M_n den Wert des Potentials $\epsilon_{M \rightarrow M_n}$ dem des mittleren gleich machen. Jetzt wird neben M_h auch in geringem Maße das niedrigerwertige Ion sich bilden, aber stets wird das Metall überwiegend mit seiner höheren Wertigkeit sich auflösen. Würde auf irgend einem Wege die Konzentration von M_n willkürlich höher gesteigert, als der Gleichheit der Potentiale $\epsilon_{M \rightarrow M_h}$ und $\epsilon_{M \rightarrow M_n}$, also wiederum auch der Gleichheit aller drei Potentiale, entspricht, so gewinnt das Potential

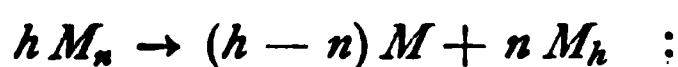
¹⁾ H. WOHLWILL, Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 635 (1903).

²⁾ K. ELBS und H. THÜMMEL, Zeitschr. Elektroch. 10, 364 (1904).

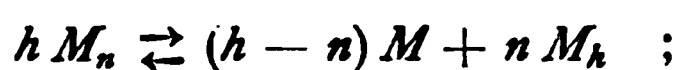
³⁾ K. ELBS und R. NÜBLING, ebenda 9, 781 (1903).

⁴⁾ K. ELBS und J. FORSELL, ebenda 8, 760 (1902).

→ M_h von allen dreien den positivsten Wert und der ihm entsprechende Vorgang $M_n \rightarrow M_h$ kann nunmehr von selbst verlaufen, indem die zur Bildung von erforderlichen positiven Ladungen durch Übergang eines Teiles von M_n in M_h ersetzt werden. Der dem entgegenstehende Vorgang $M \rightarrow M_n$ vermag diesen Vorgang nicht zu hindern, weil unter der gemachten Voraussetzung ϵ_{M_n} negativer ist als ϵ_{M_h} . Der Wechselwirkung von Zink und Kupfer entspricht hier also eine Reaktion gemäß der Gleichung:



verläuft so lange, bis die Konzentrationen von M_n und M_h sich auf die der Gleichheit aller drei Potentiale entsprechenden Beträge eingestellt haben. Der Fall B ist also chemisch dadurch gekennzeichnet, daß die niedrigerwertigen Metallionen einer auch nur kleinen Konzentration nur neben einer überwiegenden Menge höherwertigen Ionen bestehen können, und anderenfalls von selbst unter Abcheidung des reinen Metalles in die höherwertigen Ionen übergehen, bis das Gleichgewicht



erreicht ist. Die in diesem möglichen Konzentrationen von M_n und M_h sind diejenigen, für welche die Gleichheit aller drei Potentiale gilt, von denen also hier stark überwiegt.

Befindet sich eine Anode, für welche Fall B gilt, in einer Lösung von M_h bestimmter Konzentration, so wird bei höherer Stromdichte dicht an der Anode eine höhere Konzentration von M_h entstehen als in der übrigen Lösung. Demgemäß wird dicht an der Anode auch eine größere Konzentration von M_n auftreten, als in der die Anode nicht unmittelbar berührenden Lösung bestehen kann. Ferner wird sich dann diese an M_n konzentriertere Lösung von der Anode, so muß in der übrigen Lösung nach der zuletzt angegebenen chemischen Reaktionsgleichung von links nach rechts gelesen das Gleichgewicht wieder herstellen, indem M_n in Metall und höherwertige Ionen sich umsetzt. Dann liegt der eigentliche Fall vor, daß bei der Elektrolyse nahe an der Anode sich Metall abscheidet, und zwar sekundär. Dieser Vorgang kann so nahe an der Anode einsetzen, daß das ausfallende Metall im Anodenschlamm erscheint, ein und mehr, daß dieser dann erhebliche Anteile des an der Anode sich lösenden Metalles enthält.

Typisch für diese interessanten Erscheinungen ist das Kupfer: Bei Luftschluß löst eine (zur Verhütung der Hydrolyse und der Abscheidung von Kupferoxydul aus entstehendem Kuprosalz) schwach angesäuerte starke Kupfersulfatlösung nicht unerhebliche Mengen Kupfer auf unter Bildung von Kuprosulfat¹⁾, so ganz wie Eisen von Eisenoxysulfatlösung aufgenommen wird. Ein wichtiger Unterschied besteht aber darin, daß in letzterem Falle, solange Eisen zugegen ist, praktisch alles Eisenoxysulfat zum Oxydsulfat reduziert wird, im ersteren aber Kupfersulfat aber nur zu einem geringen Teile Oxydsulfat liefert, und der Vorgang für gegebene Versuchsbedingungen durch einen Gleichgewichtszustand



begrenzt ist, in welchem die Konzentration der Cu^+ sehr viel kleiner ist als die der Cu^{++} . Dieses Verhältnis wird, wie die Erfahrung gelehrt hat, durch Temperaturerhöhung stark zugunsten von Cu^+ verschoben. Wird dann eine bei hoher Temperatur bis zum Gleichgewicht mit Kuprosulfat gesättigte Lösung abgekühlt, so scheidet sich freies Kupfer in schönen Kristallen ab²⁾. Kupfer geht daher bei anodischer Polarisierung in Sulfatlösung wesentlich als zweiwertiges Ion in

¹⁾ BERZELIUS, Lehrbuch der Chemie. 3. Aufl. IV, 562 [1835].

²⁾ F. FOERSTER und O. SEIDEL, Zeitschr. anorgan. Chem. 14, 106 (1897); TH. RICHARDS, COLLINS und G. W. HEIMROD, Zeitschr. phys. Chem. 32, 321 (1900).

Lösung; daß aber dabei auch Kuproionen entstehen, lehrt der Umstand, an der Anode stets Kupferpulver auftritt¹⁾ und zwar in besonders reichlicher Menge und schön kristallisiert bei höherer Temperatur²⁾.

Die Konzentration des Kuprosalzes in einer mit Kuprosulfat im Gleichgewicht stehenden molekularen Kupfervitriollösung ist durch Titration mit Peranganat bei gewöhnlicher Temperatur als $3,4 \cdot 10^{-4}$ Grammatom Kupfer entsprechend³⁾ gefunden. Für das Gleichgewicht $2 Cu^+ \rightleftharpoons Cu + Cu^{++}$ gilt, gemäß dem Massenwirkungsgesetz, daß

$$\frac{c_{Cu^{++}}}{(c_{Cu^+})^2} = \text{konst.}$$

ist⁴⁾. Der Wert dieser Konstanten würde also bei gewöhnlicher Temperatur $= 1,5 \cdot 10^6$ sein, und man sieht auch hieraus, daß die Menge des möglichen Kuprosulfats (und der Umfang der von seinem Auftreten abhängenden oben erwähnten Begleitumstände) stets mit der Konzentration des Kuprisulfats zu abnehmen muß, wie es auch mit der Erfahrung übereinstimmt.

Das Potential einer mit Kuprosulfat gesättigten molekularen Kupfervitriollösung fand LUTHER gegen Kupfer wie gegen Platin $= -0,316$ Volt. An einer Elektrode kann jeder der Vorgänge I bis III das Potential bestimmen, an der Elektrode aber nur der Vorgang $M_n \rightarrow M_k$; die Gleichheit der Potentiale in beiden Fällen zeigt, daß in der Tat im Gleichgewicht alle drei Potentiale einander gleich sind. Aus weiteren Messungen an Kuprosalzen hat LUTHER unter Berücksichtigung der jeweils vorhandenen Kuproionenkonzentration für die Ionenkonzentrationen folgende Potentialwerte ermittelt

$$\varepsilon_{Cu|Cu^+} = -0,51 \text{ Volt}$$

$$\varepsilon_{Cu|Cu^{++}} = -0,33 \text{ „}$$

$$\varepsilon_{Cu^+|Cu^{++}} = -0,15 \text{ „}$$

Die relative Lage dieser Potentiale ist also diejenige, welche für den Eintritt der beschriebenen Erscheinungen vorausgesetzt war.

Ganz ähnliches Verhalten wie das Kupfer zeigt auch das ihm im periodischen System der Elemente nahestehende Gold. In salzsaurer Lösung ist nur eine begrenzte Menge von Aurochlorid im Gleichgewicht mit Aurichlorid bzw. Goldwasserstoffsäure möglich. Wird diese auf irgend eine Weise überschritten, so verschiebt sich das Gleichgewicht $3 Au^+ \rightleftharpoons Au^{+++} + 2 Au$ unter Abscheidung von Gold wieder her. Beim Auflösen einer Goldanode⁵⁾ gegenüber Goldchlorwasserstofflösung tritt solcher Fall ein: Der Überschuß von Au^+ , welcher in die Lösung gegangen, scheidet sich mehr oder weniger nahe der Anode in Goldkriställchen wieder ab.

Es wurde oben vorausgesetzt, daß der Elektrolyt, dem gegenüber wir für ein Metall ein Verhalten nach Fall A bzw. Fall B feststellten, die Bildung der einfachen Salze beider Oxydationsstufen zulassen soll, d. h. daß, wenn eine bestimmte Metallmenge einmal als M_n , ein andermal als M_k in einem bestimmten Lösungsvolumen sich löst, auch die dadurch hier erzeugte Ionenkonzentration von M_n bzw. M_k gleiche Größenordnung besitzt.

Sobald aber von zwei verschiedenwertigen Ionenarten desselben Metalls eine mit Bestandteilen des Elektrolyten ein komplexes Salz bilden kann und die andere nicht, oder wenn beide Ionenarten Komplexsalze bilden, das der eine viel komplexer ist als das der anderen, wird dadurch die Konzentration der

¹⁾ E. WOHLWILL, Berg- u. Hüttenw. Zeitschr. 1888, 257; Zeitschr. Elektrochem. 9, 177 (1903).

²⁾ F. FOERSTER, Zeitschr. Elektrochem. 5, 511 (1899). Vgl. F. FISCHER, Zeitschr. phys. Chem. 48, 177 (1904).

³⁾ R. LUTHER, Zeitschr. phys. Chem. 38, 395 (1901).

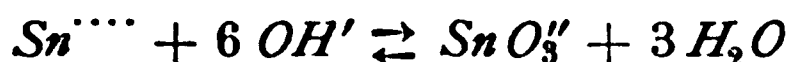
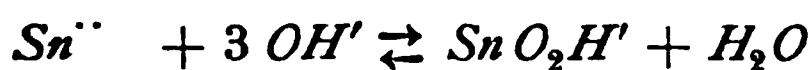
⁴⁾ E. ABEL, Zeitschr. anorg. Chem. 26, 391 (1901).

⁵⁾ E. WOHLWILL, Zeitschr. Elektrochem. 4, 402, 421 (1898); 9, 315 (1903).

ten Ionenart auf sehr niedrigem Werte gehalten, die Elektrode in bezug auf Ionen also depolarisiert: es kann jetzt diese Ionenart aus dem Metall in größerer Menge entstehen, als es ohne solche Komplexbildung möglich wäre. Es werden vielfach die Erscheinungen kompliziert¹⁾, und daher ist das Verhalten löslicher Metallanoden nicht allein von der Natur der Metalle, sondern von der Natur des Elektrolyten abhängig.

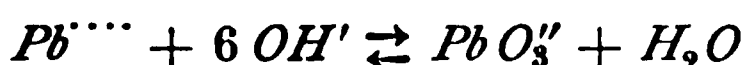
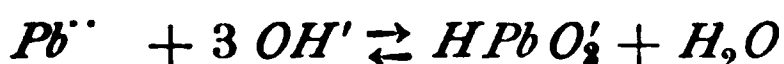
Tritt für ein Metall gegenüber seinen einfachen Salzen der Fall A ein, so kann Komplexbildung ihn in den Fall B umwandeln, wenn in dem vorliegenden Elektrolyten M_h in sehr viel höherem Grade zur Komplexbildung neigt als M_n . Im Falle A wird nämlich, wie gezeigt, neben einer gewissen Konzentration M_n an der Anode stets auch eine freilich außerordentlich viel kleinere Konzentration von M_h entstehen. Wenn nun aber, um diese kleine Konzentration höherwertigen Ionen zu erzeugen, eine sehr erhebliche Konzentration von M_h in der Lösung entstehen muß, wird bei anodischer Polarisierung das Metall wesentlich mit der höheren Wertigkeit in Lösung gehen, da von ihm ausgesandten Ionen M_h alsbald fast völlig unter Komplexbildung verschwinden. Daneben muß auch M_n entstehen und zwar in einer über M_h sehr großen Konzentration. Bleibt aber M_h infolge der Komplexbildung überhaupt sehr gering, so kann auch M_n nur in untergeordneter Menge entstehen: die Anode geht dann so gut wie ausschließlich mit der höheren Wertigkeit in Lösung. Bezogen auf gleiche Gesamtkonzentration des gelösten Metalles werden jetzt wegen der Kleinheit von p_{M_h} die Potentiale $\varepsilon_{M_n \rightarrow M_h}$ und $\varepsilon_M \rightarrow M_h$ näher sein als $\varepsilon_M \rightarrow M_n$, wird also eine dem Falle B entsprechende Potential-eintreten.

Hierdurch dürfte es sich erklären, daß eine Zinnanode, im Gegensatz zu dem Verhalten gegen eine Zinnchlorürlösung, in Natronlauge als vierwertiges Zinn in Lösung geht²⁾. In Alkali sind sowohl Zinnoxidul wie Zinnoxid löslich unter Komplexbildung. Es treten wohl im wesentlichen die Gleichgewichte:



Da aber erfahrungsgemäß Zinnoxidul einen erheblichen Alkaliüberschuß bedarf, um in Lösung zu gehen, Zinnoxid aber eines solchen kaum bedarf, als Stannat in Lösung zu bestehen, so folgt, daß in alkalischer Lösung Sn^{++} mehr in freiem Zustande zu verharren strebt als Sn^{+++} ; in alkalischer Lösung aber für gleiche Zinnkonzentration $\varepsilon_{Sn^{++} \rightarrow Sn^{+++}}$ wegen des hohen Wertes von

$\varepsilon_{Sn^{++} \rightarrow Sn^{+++}}$ stark positiv: man kennt alkalische Zinnoxidullösung als starkes Reduktionsmittel und weiß, daß sie leicht von selbst unter Abscheidung von Zinn in zinnhaltiges Alkali übergeht; es kann daher hier leicht Potential III positiver als I entstehen, d. h. bei anodischer Polarisierung von Zinn etwa auftretende Sn^{++} würden leicht zu Sn^{+++} oxydiert werden, Zinn also praktisch als vierwertig in Lösung gehen. Im Gegensatz zum Zinn steht, wie oben schon erwähnt, das Blei, welches gegen alkalische Lösung im allgemeinen sich als zweiwertig bei anodischer Lösung betätigt. Auch hier werden die Gleichgewichte



die Erscheinungen bestimmend sein. Aber man weiß, daß hier sowohl Blei- als auch Bleisuperoxyd reichlichen Alkaliüberschusses bedürfen, um in Lösung

¹⁾ Sehr gut veranschaulicht werden diese Änderungen durch ein von E. MÜLLER [Zeitschr. Elektrochem. 9, 586 (1903)] beschriebenes einfaches Modell.

²⁾ H. WOHLWILL, Zeitschr. Elektrochem. 9, 635 (1903).

zu bleiben, daß ihre Neigung zur Komplexbildung also keine so großen Unterschiede zeigt, wie die der beiden Stufen des Zinns. Demgemäß besitzt die lösliche Lösung von Bleioxyd kein ausgesprochenes Reduktionsvermögen, während Salze der Säure H_2PbO_3 vermutlich von beträchtlicher Oxydationswirkung, das Potential $\varepsilon_{Pb^{2+} \rightarrow Pb^{4+}}$ wohl ziemlich negativ sein dürfte. Daher müßte eine erheblich negative Polarisierung an einer Bleianode erforderlich sein, um eine Bleianode zu bilden.

Da wo bei einfachen Salzen der Fall B hervortritt, also wesentlich bei Kupfer, liegt die Erscheinung vor, daß das niedrigerwertige Ion stärker zur Komplexbildung neigt, als das höherwertige. Man braucht jetzt nur die den Einfluß der Komplexbildung auf den Fall A betreffenden Überlegungen auf den Fall B zu übertragen, um einzusehen, daß hier gegenüber Lösungen, in welchen die starke Neigung der niederen Oxydationsstufe zur Komplexbildung hervortritt, das Metall wesentlich mit der niederen Wertigkeit in Lösung gehen kann. Dadurch kommt z. B. die überraschende Tatsache zustande, daß eine Kupferanode in Alkalinitrat- oder -sulfatlösung zweiwertig, in Alkalichloridlösung einwertig sich löst, was man hier alsbald daran erkennt, daß das kationische Kupferentstandene Alkali im ersten Falle blaues Kupferoxydhydrat, im letzteren Falle gelbes Kupferoxydulhydrat niederschlägt.¹⁾ Nur im letzteren Falle verhindert die starke Neigung des Cu^+ , mit Halogenen Komplexe zu bilden, daß das Potential $\varepsilon_{Cu^+/Cu^{2+}}$ positiver wird als $\varepsilon_{Cu/Cu^{2+}}$, also die Potentiallage von Fall B und die entsprechenden Erscheinungen eintreten. Aus dem gleichen Grunde geht eine aus reinstem Kupferblech hergestellte Anode gegenüber Cyankalilösung rasch in Lösung ohne Entstehung von Kupferpulver, in Lösung.

c) Das Verhalten teilweise löslicher und unlöslicher Anoden.

Der passive Zustand.

Die bisherigen Erörterungen über das Verhalten metallischer Anoden gingen von der Voraussetzung aus, daß an den Anoden derjenige Vorgang sich abspielen müsse, welcher von allen etwa hier in Frage kommenden Vorgängen der geringsten anodischen Polarisierung bedarf. Damit sich diese Voraussetzung erfüllen muß noch hinzukommen, daß dieser Vorgang auch mit sehr großer Geschwindigkeit sich vollziehen kann. In den im vorangehenden besprochenen Fällen traf dies zu, wie ausdrücklich schon hervorgehoben wurde.

Es kann nun aber auch vorkommen, daß dem die geringste anodische Polarisierung beanspruchenden Vorgange an einer Metallanode Reaktionswiderstände entgegenstehen. Dann kann er nur wenig oder gar nicht den Strom übertritt von der Anode in die Lösung vermitteln und die Anode muß eine stärkere anodische Polarisierung erfahren, so lange bis ihr Potential einem neuen mit hinreichender Geschwindigkeit verlaufenden Vorgange genügt. Dieser Vorgang kann entweder der sein, daß die Anode andere Ionen als die am leichtesten aus ihr entstehenden, in die Lösung entsendet, d. h. also solche, deren Auftreten an ein verhältnismäßig hohes Anodenpotential geknüpft ist, die also stark oxidierende Eigenschaften haben, oder daß an der Anode Anionen entladen werden. Im letzteren Fall also würde die Anode durch das Vorhandensein der gedachten Reaktionswiderstände eine teilweise oder vollkommen unlösliche Anode werden.

Die Erfahrung hat nun gelehrt, daß häufig gerade durch anodische Polarisierung die Metalle die Fähigkeit verlieren, die sonst am leichtesten von ihnen gebildeten Ionen in Lösung zu senden, so daß sie viel stärker anodisch polarisiert werden können, als man nach ihren Eigenpotentialen erwarten sollte. In diesem Zustand, in welchen sie hierbei gelangen, nennt man den passiven Zustand.

¹⁾ R. LORENZ, Zeitschr. anorgan. Chem. 12, 436 (1896).

am Auftreten von Reaktionswiderständen hat zuerst M. LE BLANC¹⁾ diese Er-
 mungen in Zusammenhang gebracht und dadurch ihre Zusammenfassung unter
 lichen Gesichtspunkten sehr gefördert. Nach der Art seiner Entstehung
 iner Äußerungen erscheint der passive Zustand in mannigfacher Gestalt.

Der Fall, daß durch Passivwerden einer Anode sie zur Bildung stark oxy-
 der Ionen Anlaß gibt, ohne ihre Löslichkeit zu verlieren, liegt vor beim
 m, dessen merkwürdiges Verhalten an der Anode durch W. HITTORF²⁾
 gelegt wurde. Dieses Metall kann unter bestimmten Bedingungen ein
 potential betätigen, welches ihm in der Spannungsreihe einen Platz nahe
 Eisen anweisen würde³⁾. Bei diesem Potential entsendet es Chromo-
 Cr^{++} in Lösung. Wird aber ein Stück Chrommetall bei gewöhnlicher
 eratur in einer Alkalisalzlösung oder in Alkalilauge anodisch polarisiert,
 sendet es keine Chromoionen in die Lösung, sein Potential muß bis auf
 — 0,62 Volt gebracht werden, bis Stromdurchgang erfolgt, und dieser
 jetzt Chrom ausschließlich in sechswertiger Form in Lösung. Diese Ionen
 n sich in der Lösung des großen Überschusses positiver Ladungen sehr
 ach zu entledigen, indem sie mit den OH' der wässrigen Lösung nach
 $Cr^{+++} + 8 OH' \rightleftharpoons CrO_4^{--} + 4 H_2O$ in Wechselwirkung treten. Die in diesem
 lytischen Gleichgewicht verbleibende Konzentration der Cr^{+++} ist ver-
 indend klein; es geht also bei gewöhnlicher Temperatur ein anodisch
 iertes Chromstück glatt in Chromsäure über.

Bewirkt man aber die anodische Polarisierung in einer Alkali- oder Erd-
 chloridlösung in der Siedehitze, so wird dadurch die Geschwindigkeit der
 ng von Cr^{++} stark gesteigert, und es geht Chrom als Chromosalz in Lösung,
 so nicht mehr passiv. In diesem Zustande bezeichnet man es als aktiv.
 Mittelstellung nimmt das Chrom ein, wenn es in einer absolut alkoholischen
 chloridlösung als Anode dient; es geht dann dreiwertig unter Bildung von
 nichlorid in Lösung.

Ein durch anodische Polarisierung passiv gemachtes Chromstück zeigt sich,
 dem Elektrolyten entfernt, als edles, durch kalte Säuren unangreifbares
 ll, welches beim langen Liegen an der Luft seinen Glanz behält und in
 msäure tauchend gegen Platin keine Spannungsdifferenz gibt. Den gleichen
 nd erlangt Chrom auch durch Berührung mit stark oxydierenden Säuren,
 Salpetersäure oder Chlorsäure.

Eine eigentlich unlösliche Anode bildet das passive Chrom nicht, da es
 — 0,62 Volt mit großer Geschwindigkeit Chromat bildet, es also zur Sauer-
 entwicklung an ihm nicht kommt. Nur wenn ein bei einem weniger negativen
 ntial entladbares Anion im Elektrolyten vorliegt, wird dieses an Chrom wie
 iner unlöslichen Anode entladen. Dies tritt allein für Jodionen ein.

Aktives Chrom, welches als Anode Chromoionen gegeben hat, gibt nach
 rmung aus dem Elektrolyten ein erheblich positives, freilich recht veränderliches
 apotential und löst sich leicht unter Wasserstoffentwicklung in Salzsäure,
 efelsäure, Oxalsäure unter Bildung von Chromosalzen. Passives Chrom kann
 gemacht werden durch kurze kathodische Polarisierung unter Wasserstoff-
 icklung, aktives Chrom wieder passiv durch anodische Polarisierung bei ge-
 licher Temperatur.

Der passive bzw. aktive Zustand bedingen keinerlei Gewichtszunahme oder
 ige erkennbare physikalische Änderung des Chroms. Sich selbst überlassen
 rt ein aktives Chromstück allmählich seine leichte Löslichkeit und sein
 ves Potential. Ein passives Chromstück dagegen nimmt allmählich von
 ein gegenüber Platin positiveres Potential an, wobei beachtenswert ist,

¹⁾ Lehrb. d. Elektroch. 3. Aufl., 237.

²⁾ Zeitschr. f. Elektroch. 4, 482 (1898); 6, 6 (1899); 7, 168 (1900).

³⁾ Vgl. oben S. 195. Fußnote.

daß der passive Zustand nur der Oberfläche zukommt, da eine frische Fläche eines passivierten Chromstücks sich als aktiv erweist¹⁾.

Ähnliche Erscheinungen wie das Chrom zeigt das Mangan, welches anodischer Polarisierung in saurer Natriumphosphatlösung (unter gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung) als Mangani-Ion²⁾, in verdünnter Alkalilauge aber als Permanganat³⁾ in Lösung geht; doch ist gerade dieses Metall nicht näher untersucht.

Auch das Blei, welches, wie oben gezeigt, in vielen Fällen zweiwertige Blei-Ionen bei anodischer Polarisierung bildet, kann diese Fähigkeit gegenüber starker Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Chromsäure verlieren und geht dann als vierwertiges Blei in Lösung⁴⁾. Von den hierbei entstehenden Verbindungen ist das Plumbisulfat näher untersucht. Es ist ein starkes Oxydationsmittel, seiner Herstellung bedarf es daher viel stärkerer anodischer Polarisierung zur Erzeugung zweiwertiger Blei-Ionen, welche also unter den genannten Bedingungen durch Reaktionswiderstände beeinträchtigt ist.

Der Fall, daß durch anodische Polarisierung eine Elektrode die Fähigkeit verliert, Ionen zu entsenden, so weit verliert, daß Anionen, zumal Sauerstoff, an der Elektrode abgeschieden werden können, liegt vor beim Eisen. Hier sind die Erscheinungen der Passivität seit lange bekannt und schon von SCHÖNBEIN eingehend studiert, neuerdings namentlich von HIRTORF⁵⁾ weiter erforscht worden.

Eine in Schwefelsäure tauchende Eisenelektrode, welche unter Wasserstoffentwicklung von selbst Ferroionen in die Lösung entsendet, verliert bei anodischer Polarisierung mit steigender Stromstärke sehr bald diese Fähigkeit, und es muß um Stromdurchtritt zu gestatten, auf ein Potential polarisiert werden, bei welchem an ihr Sauerstoff entladen werden kann. In diesem Zustand geht fast gar kein Eisen in Lösung, die anodische Stromarbeit besteht so gut wie ausschließlich aus Sauerstoffentwicklung. Sobald aber die anodische Polarisierung unterbrochen wird, gewinnt die Eisenelektrode auch ihre Fähigkeit wieder, Ferroionen in die Lösung zu entsenden. Auch gegenüber den Lösungen der Alkalisalze von Salpetersäure, von Alkalihydraten oder Alkalicyaniden wird eine Eisenanode passiv, sind aber Halogenionen in der Lösung, oder enthält diese Ferrosulfat in einer zu geringer Konzentration, so bleibt die Eisenanode löslich. Der Eintritt in den passiven Zustand ist hier also von der Natur des Elektrolyten erheblich einflußt. Besteht dieser aus starker Alkalilauge, so kann auch das Eisen in diesem passiven Zustande sich als teilweise lösliche Anode verhalten und geht dann als sechswertig unter Bildung von Ferrationen in die Lösung in diese über⁶⁾; dies äußert sich also der passivierende Einfluß der anodischen Polarisierung beim Eisen wenigstens zum Teil ähnlich wie beim Chrom.

Der passive Zustand des Eisens tritt ferner ein durch Berührung mit gewissen Oxydationsmitteln, z. B. starker Salpetersäure. Auch wenn Eisen gegenüber Alkalilauge oder Alkalisalzlösungen in einem galvanischen Element zur Lösungsselektrode gemacht wird, geht es in den passiven Zustand über, wenn dem Element Sauerstoff entnommen wird.

¹⁾ Über periodische Abwechslungen zwischen passivem und aktivem Zustande beim Chrom vgl. W. OSTWALD, Zeitschr. phys. Ch. 35, 33 u. 204 (1900).

²⁾ W. J. MÜLLER, Zeitschr. Elektroch. 10, 519 (1904).

³⁾ R. LORENZ, Zeitschr. anorg. Ch. 12, 393 (1896).

⁴⁾ K. ELBS u. F. FISCHER, Zeitschr. Elektroch. 7, 343 (1900); K. ELBS u. R. NÜBLING, ebenda 9, 776 (1903).

⁵⁾ Zeitschr. phys. Ch. 34, 385 (1900). Von neueren, insbesondere die Passivität des Eisens behandelnden Arbeiten seien genannt: H. L. HEATHCOTE, Zeitschr. phys. Ch. 37, 368 (1901); A. FINCKELSTEIN, ebenda 39, 91 (1902); C. FREDENHAGEN, ebenda 43, 1 (1903); M. MÜLLER, Zeitschr. Elektroch. 9, 442 (1903); W. J. MÜLLER, Zeitschr. phys. Ch. 48, 577; Zeitschr. Elektroch. 10, 518 (1904).

⁶⁾ S. u. Kap. 12, 4.

hört aber die Stromabgabe auf, so strebt das Eisen von selbst wieder zum aktiven Zustand zu. Die Neigung, diesen zu betätigen, ist also für das Eisen das Normale. Man kann ihn beim Eisen in Alkalilauge zum dauernden Zustand bringen, wenn man es kathodisch unter Wasserstoffentwicklung polarisiert. Dann vermag das Eisen sogar bei anodischer Polarisierung in Natronlauge nicht passiv, sondern vermag sich glatt in eines seiner Oxyde zu verwandeln; seine Fähigkeit, diesem Zustande sich auch bei großer Stromdichte als Lösungselektrode zu verhalten, bedingt ja die Möglichkeit des Eisenakkumulators.

Dem Eisen sehr nahe stehen hinsichtlich ihres Verhaltens bei anodischer Polarisierung Nickel¹⁾ und Kobalt²⁾, von denen freilich das letztere auch zur Bildung dreiwertiger Ionen neigt und in Alkalilauge unter Sauerstoffentwicklung mit kleinen Mengen von schwarzem Kobaltioxyd überzieht, während das Eisen dann ganz unlöslich ist und deshalb ja zur Herstellung von Knallgascouloren Verwendung findet.

Bei beiden Metallen ist, ähnlich wie beim Eisen, der passive Zustand nur ein Zwangszustand, doch befindet sich auch ein an der Luft sich selbst überziehendes Stück jedes dieser drei Metalle nicht im aktiven Zustande, sondern auf einer sehr wechselnd zwischen beiden Grenzzuständen liegenden Zwischenstufe³⁾. Die Potentiale dieser Metalle gegen ihre Lösungen erscheinen deshalb sehr wechselnd. Um ihre wahren, den elektrolytischen Lösungsdrücken dieser Metalle entsprechenden Werte zu erhalten, müssen ganz frische Bruchflächen untersucht werden, welche stets aktiv sind, aber mit großer Geschwindigkeit bei Berührung mit der Luft negativere Potentiale annehmen.

Auf dem Eintreten eines dem des passiven Eisens durchaus ähnlichen Zustandes dürfte die seit dem Bekanntwerden elektrochemischer Erscheinungen bekannte Eigenschaft des Platins beruhen, als unlösliche Anode sich zu verhalten. Es ist der passive Zustand der mit Vorliebe vom Metall angenommene und beibehaltene; und es bedarf besonderer Maßnahmen, ihn aufzuheben, und die Aktivität des Platins, Ionen in Lösung zu senden, hervortreten zu lassen.

Schickt man nämlich durch zwei in verdünnte Schwefelsäure tauchende Platinelektroden Wechselstrom, während die eine von ihnen auch durch Gleichstrom anodisch polarisiert gehalten wird, so löst sie sich in der Schwefelsäure, wie M. MARGULES⁴⁾ und R. RUER⁵⁾ gefunden haben. Das gleiche findet statt, wenn Platinelektroden in oxydierende Lösungen, wie Chromsäure, Salpetersäure, oder lufthaltige Schwefelsäure tauchen, und dabei Wechselstrom durch sie geleitet wird. Die hierbei eintretende, häufige kathodische Polarisierung hebt den durch anodische Polarisierung oder durch Oxydationsmittel bedingten passiven Zustand immer wieder auf, so daß durch die folgende anodische Polarisierung der durch die Berührung mit der lösenden Säure das Platin Ionen in Lösung sendenden kann, bevor die offenbar eine gewisse Zeit beanspruchende Einstellung in passiven Zustandes wieder erreicht ist. Soweit dieser dabei wieder eintritt, hebt ihn der nächste Stromstoß durch kathodische Polarisierung alsbald wieder auf.

Ganz ähnliche Wirkungen hat Wechselstrom auf Eisen, welches in Salpetersäure taucht. Solange der Wechselstrom andauert, löst sich das Eisen in der Salpetersäure, sowie er aber aufhört, erscheint das Eisen unlöslich, passiv. Das ist die Umkehrung des Verhaltens von Eisen in Schwefelsäure bei anodischer Polarisierung bzw. beim Aufhören derselben.

¹⁾ W. HITTORF a. a. O.; M. LE BLANC und M. G. LEVI, Drud. Ann. BOLTZMANN-Festschrift 1904, 183.

²⁾ W. HITTORF a. a. O.

³⁾ W. MUTHMANN und F. FRAUNBERGER, Sitzungsber. d. Bayr. Ak. d. Wissensch. 34, 201 1904.

⁴⁾ Wiedem. Ann. 65, 629; 66, 540 (1898).

⁵⁾ Zeitschr. Elektroch. 9, 235; Zeitschr. phys. Ch. 44, 81 (1903).

Hiernach kann es keinem Zweifel unterliegen, daß die Möglichkeit Platin als unlösliche Anode zu benutzen, auf der Leichtigkeit beruht, mit Platin den passiven Zustand annimmt und beibehält. Da aber bei Metallen bekannt ist, daß der passive Zustand vom Elektrolyten abhängt, daß das Platin nicht schlechtweg als unlösliche Anode zu betrachten. Die Frage, welche Körper dem passiven Zustande entgegenwirken, ist doch noch nicht so eingehend untersucht, daß nicht die Bemerkung gerechtfertigt man müsse vor jeder neuen, zumal technischen Anwendung von Platin sich ausdrücklich von deren Unlöslichkeit im gegebenen Falle auch überzeugen.

Eine teilweise Löslichkeit ist für Platinanoden bisher nur gegenüber Elektrolyten festgestellt, welche auch von selbst Platin lösen, also z. B. gegen Cyankalilösungen oder freies Chlor oder Brom enthaltenden Elektrolyten, wie bei der Elektrolyse von Chlor- oder Bromwasserstoffsäure entstehen. Aber in diesen Fällen ist schon die Langsamkeit der freiwilligen Lösung des Platins eine so große, daß es auch bei anodischer Polarisierung nur eine geringe Löslichkeit zeigt. Eingehender ist das Verhalten des Platins bei der Elektrolyse von Salzsäure untersucht¹⁾; die folgende Übersicht zeigt die Erscheinungen genauer.

Elektrolyt	Temperatur	Stromdichte in Amp/qcm	% der Stromarbeit, welche zur Auflösung von Platin dienten
30% <i>HCl</i>	16,5—18,3°	2	0
36 " "	10—12°	1	0,3
32,49% <i>HCl</i>	25°	$\frac{1}{35}$	10,79
25,79 " "	25°	$\frac{1}{35}$	7,48
20,01 " "	23,4°	$\frac{1}{35}$	1,02
16,25 " "	24,5°	$\frac{1}{35}$	0,06
11,18 " "	24,2°	$\frac{1}{35}$	0,081
32 " "	48—52°	1	4,16
32 " "	60—70°	1	5,2

Der zur Auflösung von Platin benutzte Teil der Stromarbeit ist also kleiner, je höher die Stromdichte und je niedriger die Temperatur und die Säurekonzentration ist. Der Rest des Stromes dient in diesen Fällen weiter zur Entwicklung von Chlor, dem höchstens ganz kleine Sauerstoffmengen gemischt sind. Auch gegenüber Brom- oder Jodwasserstoffsäure sind Platinanoden nicht ganz unlöslich und ebensowenig sind sie es gegenüber Cyankalilösungen.

¹⁾ F. HABER und S. GRINBERG, Zeitschr. anorg. Ch. 16, 446 (1898); F. BRAN, Elektroch. 8, 197 (1902).

²⁾ Sehr merkwürdig ist es, daß Platin sich auch bei kathodischer Polarisierung in Cyankaliumlösungen löst und zwar nicht unerheblich reichlicher als bei gleicher Stromdichte bei anodischer Polarisierung; es ist anscheinend die primär auf der Kathode entstehende Platinlegierung (vgl. o. S. 199), welche in Cyankalium verhältnismäßig leicht (leichter als Platin) sich auflöst. Besonders stark ist der Angriff, den Platinelektroden, zumal bei hohen Stromdichten, unter dem Einfluß von Wechselstrom in Lösungen von Cyankalium oder Baryum erfahren. Er ist so groß, daß er ein einfaches Darstellungsverfahren für Kaliumcyanür, $K_2PtCy_4 \cdot 3H_2O$, und das für Lichtschirme zur Untersuchung von X-Strahlung radioaktiven Erscheinungen viel gebrauchte, stark fluoreszierende Baryumplatincyanür, $BaPtCy_4 \cdot 4H_2O$, gestattet. F. GLASER, Zeitschr. f. Elektroch. 9, 11 (1903); R. RUER, Zeitschr. f. Elektroch. 10, 102 (1903); A. BROCHET und J. PETIT, Zeitschr. f. Elektroch. 10, 909 u. 922 (1904); de Chim. et de Phys. [8], 3 (1904).

Die geringe Geschwindigkeit, mit welcher Platin seine Ionen in Lösung setzt, ist bei hoher Stromdichte offenbar verschwindend gegenüber der großenwindigkeit der gesamten Anodenvorgänge. Man sieht ferner, daß sie durch entladende Ionen der Halogene und durch Cyanionen, sowie durch im Elektrolyten reichlich vorhandene Wasserstoffionen erheblich vergrößert wird. Daß Temperatursteigerung im gleichen Sinne wirken muß, ist bei ihrer stets reaktionsbeschleunigenden Wirkung selbstverständlich.

Ganz die gleichen Einflüsse sind nach LE BLANC und LEVI für den Grad der Lösung von Nickelanoden in Sulfatlösungen wirksam.

Unter den Platinmetallen ist das Platin dasjenige, welches dem Ideal einer inaktiven Anode am nächsten steht. Anoden aus Iridium oder Palladium, zumal gegenüber verdünnter Schwefelsäure, spurenweise auch in Natronlauge, eine kleine Löslichkeit. Iridiumanoden erfahren z. B. in verdünnter Schwefelsäure schon nach einer Anzahl von Amperestunden deutliche Gewichtsabnahmen, bei der Elektrolyt durch gelöstes Iridium sich violettrot färbt.

Von anderen Metallen zeigt Gold ebenfalls die Erscheinung des Passivwerdens. Auch an Goldanoden kann freies Chlor entwickelt werden, und die Bedingungen, unter denen die Auflösung des Goldes befördert wird, sind ganz dieselben wie beim Platin. Doch gelingt es hier, das Gold zur vollkommen inaktiven Anode zu machen, was beim Platin niemals möglich ist¹⁾.

Auch bei Vanadium, Niob, Molybdän, Wolfram und Ruthenium sind aktive und passive Zustände beobachtet, von denen die ersteren ganz wie bei Kobalt und Nickel, stets nur an ganz frischen Bruchflächen der Metalle, die letzteren unter dem Einfluß der Luft, besonders aber von Oxydationsmitteln (z. B. von anodischer Polarisierung auftreten²⁾).

Man sieht, wie gut alle diese mannigfaltigen Erscheinungen durch LE BLANCs Darstellung zusammengefaßt werden, daß im passiven Zustande der Metalle dem höchsten positivsten Potential an ihnen ergebenden Vorgänge Reaktionswiderstände entgegenstehen, während im aktiven Zustande diese verschwinden. Worin diese Reaktionswiderstände bestehen, kann zur Zeit noch nicht angegeben werden; es kann daher natürlich die Zurückführung der Erscheinungen der Passivität auf eine Ursache nicht den Anspruch einer „Erklärung“ machen.

Da sowohl anodische Polarisierung wie Berührung mit Luft oder mit Oxydationsmitteln den Metallen eine Sauerstoffbeladung erteilt, hat man das Auftreten des passiven Zustandes auf die Einwirkung von Sauerstoff zurückgeführt und den Grund des Passivwerdens von Metalloberflächen bald in einer das Metall umhüllenden Sauerstoffhülle oder in einer oberflächlichen Sauerstofflösung bald in einer feinen Oxydhaut erblicken zu müssen geglaubt. Von beiden Anschauungen kann sich wohl für die letztere bisher kein befriedigendes Beweismaterial erbringen lassen. Die Annahme festhaftender Gashäute an Metallelektroden, zumal von Sauerstoffhüllen, wurde schon oben als zweckmäßig bezeichnet für die Deutung z. B. der sehr starken Überspannungserscheinungen bei der elektrolytischen Sauerstoffentwicklung. In der Tat sind diese am hervortretendsten am Platin, welches am meisten zur Annahme des passiven Zustandes hinneigt. Auch für das Eintreten der unten (Kap. 14, A, 1) zu erörternden Überspannung bei der Chlor- oder Bromentwicklung am Platin sind stets diejenigen Bedingungen die günstigsten, welche für die Löslichkeit von Platinanoden die ungünstigsten sind. An diesen Zusammenhängen wird man jedenfalls nicht vorübergehen dürfen. Eine klarere Kenntnis der Natur des passiven Zustandes zu bringen, bleibt der weiteren Erforschung dieser interessanten Erscheinungen noch vorbehalten.

¹⁾ E. WOHLWILL. Näheres s. unten bei Goldraffination.

²⁾ W. MUTHMANN und F. FRAUNBERGER a. a. O.

d) Auftreten nicht leitender Überzüge auf der Anode.

Zum Schluß der Betrachtungen über das anodische Verhalten der Metalle dürfen die eigentümlichen zuerst von BUFF¹⁾ beobachteten Erscheinungen unerwähnt bleiben, welche an einer Elektrode aus Aluminium bei anodischer Polarisierung eintreten²⁾. Wendet man eine Aluminiumanode von möglicher Reinheit z. B. in Schwefelsäure oder in neutraler Sulfatlösung an, so beobachtet man eine sehr schnelle, starke Abnahme der im ersten Augenblick eingetretenen Stromstärke, und es bedarf nun einer für Elektrolysen ungewöhnlich hohen Klemmenspannung, um auch einen nur geringen Strom durch den Elektrolyten hindurchzutreiben. Der Grund dafür liegt darin, daß eine in Sulfatlösung getauchte Aluminiumanode bei Strombeginn gelöstes Aluminiumsulfat gibt, welches bei Berührung mit Aluminium sehr rasch etwas basisches Aluminiumsulfat bildet. Dieses lagert sich sehr fest als dünner, aber sehr dichter Überzug auf die Anode auf und bietet dem Strom großen Übergangswiderstand, zu dessen Überwindung zwischen der Anode und dem angrenzenden, von ihr nur durch das sehr dünn durchlässige, dünne Diaphragma von basischen Aluminiumsalzen getrennten Elektrolyten eine sehr erhebliche Spannungsdifferenz notwendig ist. Bei der Elektrolyse entsteht an der Anode Sauerstoff und freie Schwefelsäure, welche, zusammen mit etwa schon vorhandener freier Säure, das basische Sulfat auf der Seite der Elektrolyten löst; indem die dabei entstehende Aluminiumsulfatlösung den Zwischenraum des Belages durchdringt und an das Metall der Anode gelangt, ergänzt und erneuert das Diaphragma von der Anode her immer wieder und nimmt dabei an Dicke zu. Dadurch wird zur Aufrechterhaltung einer gewissen Stromstärke eine immer höhere Polarisierung der Anode erforderlich, und zugleich steigt die der Widerstandsüberwindung entsprechende Joulesche Wärme und bringt schließlich die Lösung unmittelbar an der Anode ins Sieden. Die Dampfbildung an der Anode zerreißt das Diaphragma und bewirkt lebhafteren Stromdurchtritt. Ein weiteres Anwachsen der Spannung der Anode tritt jetzt nicht mehr ein, da das Diaphragma sich zwar immer aufs neue bildet, aber immer wieder zerrissen wird. Je durchlässiger dasselbe ist, je größere Stromstärke also bei bestimmter Anodenspannung die Anode durchfließen kann, um so geringer braucht der zum Eintritt der Dampfbildung erforderliche Spannungsanstieg der Anode zu sein. Dessen Höchstwert beträgt gegen stärker saure Sulfatlösung bis 27 Volt, gegen neutrale oder alkalische Lösung aber bis 100 Volt und kann, wenn man die Anode kühlt, z. B. zu einem wasserdurchflossenen Aluminiumrohr gestaltet, auf 200 Volt und höher gesteigert werden. Im Gegensatz zur Anode entsteht an einer Aluminiumkathode in Aluminiumsulfatlösung zwar auch ein Überzug basischer Aluminiumsalze, haftet hier aber nicht so fest und dicht auf der Elektrode, um einen wesentlichen Übergangswiderstand zu bieten. Ähnlich wie gegenüber Sulfatlösungen bildet sich auch in anderen Alkalisalzlösungen auf Aluminium bei anodischer Polarisierung ein hohen Widerstand bietender Überzug aus; es zeigt sich, daß die einen bestimmten Spannungsabfall an der Anode bewirkende Dicke der Schicht um so kleiner ist, je höherwertig das Anion des Elektrolyten ist. So erlaubt insbesondere eine Citratlösung, eine außerordentlich hohe Spannung (bis 500 Volt) an einer Aluminiumanode zu erreichen. Die Art und der Einfluß der Wertigkeit der Anionen ist ganz parallel ihrer fällenden Wirkung auf kolloidales Aluminiumhydroxyd. Es könnte sehr wohl auch die Elektroosmose bei der Ausbildung des anodischen Überzuges mitwirken und z. B. den großen

¹⁾ Lieb. Ann. 102, 269 (1857).

²⁾ LECHER, Ber. d. Wiener Ak. d. Wissensch. 107, 739 (1898); K. NORDEN, Zeitschr. Elektroch. 6, 159 und 188 (1899); W. R. MOTT, Elektroch. Ind. 2, 129, 268, 352, 444 (1900); F. FISCHER, Zeitschr. phys. Ch. 48, 177, (1904); bei beiden letzteren Autoren auch eingehendes Literaturverzeichnis.

verschieden der an der Kathode und an der Anode entstehenden basischen Niederschläge veranlassen.

Man hat diese Erscheinungen zu benutzen gesucht, um das sehr wichtige Problem der Umwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom zu lösen¹⁾. Sei M

Fig. 64 eine Wechselstromquelle von etwa 100 Volt. Seien A_1, A_2, B_1, B_2 Aluminiumzellen mit einer Aluminium- und einer Kohlenelektrode (erstere klein, letztere groß gezeichnet) in einem Elektrolyten, der die Aluminiumanode auf 100 Volt zu polarisieren erlaubt, so kann aus dem Leiter C der positive Strom durch A_1 abfließen, wo dann das Aluminium Kathode ist, während hier der negative Strom nicht abfließen könnte, weil dadurch das Aluminium gegen die Kohlenkathode Anode würde. Umgekehrt kann durch A_2 nur der negative Strom und entsprechend erhalten sich B_2 und B_1 . Dadurch werden der Leiter H nur positiv, G nur negativ geladen und bilden zwei Pole, von denen aus im Widerstand W Gleichstrom von H nach G fließen kann. Ob diese Vorrichtung ausgedehnte technische Bedeutung erlangen wird, muß dahin gestellt bleiben; die Haltbarkeit der Aluminiumanoden soll bisher für Dauerbetrieb keine zufriedenstellende sein, wenngleich sie durch die Wahl des geeigneten Elektrolyten (borsaures Natron) gesteigert werden kann.

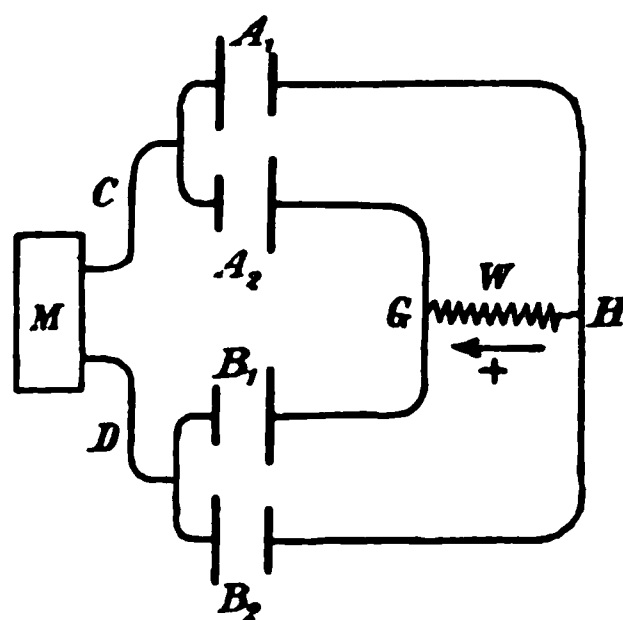


Fig. 64.

A n h a n g.

e) Technische Herstellung unlöslicher Anoden, insbesondere der Kohleanoden.

Sollen an einer Anode Anionen entladen werden, so muß sie gegen den betreffenden Elektrolyten unlöslich sein. Daß Metalle oft unlösliche Anoden bilden, ohne schlechthin und unter allen Umständen unlöslich zu sein, wurde oben schon erörtert. Im Anschluß daran seien einige Gesichtspunkte für die technische Benutzung und Herstellung unlöslicher Anoden erwähnt.

Daß man angesichts der Aufgabe, eine unlösliche Anode zu benutzen, zunächst an das Platin denkt, ist ebenso selbstverständlich, wie daß dessen hoher Preis auch zugleich mancherlei seine Benutzung einschränkende bzw. abschließende Bedenken erweckt. Platinanoden wird man technisch um so erfolgreicher benutzen, je größere Oberfläche auf ein gegebenes Gewicht Platin bei möglichst hoher mechanischer und chemischer Widerstandsfähigkeit zu erreichen ist. Die beiden letzteren Eigenschaften (die chemische Widerstandsfähigkeit zumal bei Elektrolyse von Chloridlösungen) werden erheblich erhöht durch Zumischung von 10% Iridium zum Platin²⁾, wodurch eine wesentliche Preissteigerung noch nicht bewirkt wird. Dieser Zusatz bedingte aber früher, daß dünne Bleche leicht rissig und brüchig wurden. Es ist das Verdienst der Firma W. C. HERÄUS in Hanau, den Grund dieses Mangels in einem Rutheniumgehalt des benutzten Iridiums gefunden und das Verfahren zur Reinigung des Iridiums vom Ruthenium technisch ausgebildet zu haben. Es ist jetzt möglich, ein gegebenes Gewicht Platin mit 10% Iridium auf sehr große Oberflächen auszuwalzen. Man ist dabei bis zu einer Stärke des Bleches von nur 0,007 mm abgegangen, von welchem 1 qdm, also eine Gesamtoberfläche von 2 qdm, nur

¹⁾ POLLACK, Compt. rend. 124, 1443 (1897); L. GRATZ, Zeitschr. Elektroch. 4, 67 (1897).

²⁾ Eine weitere, aber den Preis der Anoden erheblich erhöhende Steigerung der chemischen Widerstandsfähigkeit von Platinanoden erreicht man, wenn man den Iridiumzusatz bis auf 20% vermehrt.

etwa 2 g wiegt. Hierbei kommt aber als neue Schwierigkeit in Betracht, daß Elektroden von solcher Dünne keine genügende Steifheit besitzen und keine gleichmäßige Stromverteilung über ihre ganze Fläche mehr erlauben, wenn der Strom ihnen, wie bei dickeren Elektroden üblich, an einer einzelnen Stelle des oberen Randes zugeführt wird. Die Firma HERÄUS überwindet beide Schwierigkeiten gut¹⁾, indem sie 2 cm breite Streifen der genannten Platinfolie an einigen etwa je 2 cm voneinander entfernte, sehr dünne, horizontale Platiniridiumdrähte anschweißt, welche ihrerseits zu beiden Seiten einer die ganze Länge der Elektrode durchziehenden Stromzuführung befestigt sind. Diese auf andere Weise als durch einen stärkeren Platiniridiumdraht zu bewerkstelligen, ist bisher noch nicht in wirklich dauerhafter Form gelungen, so daß die Verbilligung, welche Platiniridiumanoden durch die Möglichkeit des weitgehenden Auswalzens erlangen können, zurzeit noch nicht voll zur Ausnutzung kommt. Platiniridiumanoden sind nun nicht nur gegen sauerstoffentwickelnde, sondern auch gegen chlorentwickelnde Elektrolyte sehr haltbar. Bei Elektrolyse einer konzentrierten Chlorkalium- oder Chlornatriumlösung ergaben sich auf 1 qdm dünnster Platiniridiumanoden (10 % Ir) folgende Gewichtsabnahmen²⁾:

Stromdichte	Temperatur	Zahl der aufgewandten Amperestunden	Arbeits- bedingungen	Gewichts- abnahme
0,105 Amp/qcm	20—50°	800	ohne Diaphragma, also ohne Auftreten freien Chlors	0,1 mg
0,30 "	80°	1200		0,5 "
0,10 "	20°	240	mit Diaphragma, also unter Auf- treten freien Chlors	0,0 "
0,167 "	80°	die ersten 200 die zweiten 200		3,5 " 0,4 "

In Fällen, in denen weder während noch nach der Elektrolyse ein Angriff der Lösung auf die Anode stattfindet, ist es für die Abscheidung von Anionen nicht erforderlich, zu dem teuren Platin zu greifen. So genügt bei der Elektrolyse von Natronlauge Eisen oder Nickel als Anodenmaterial (vgl. S. 192). Für schwefelsaure Lösungen kann mit gutem Erfolge Blei benutzt werden. Dieses überzieht sich dabei sehr bald mit einer festhaftenden, gut leitenden Schicht von Bleisuperoxyd und kann als praktisch unangreifbar gelten, sofern der Elektrolyt frei von irgend größeren Mengen von Chloriden ist, bei seiner Herstellung also z. B. chlorreiche Fluß- oder Brunnenwässer nicht benutzt wurden. Derartige „Bleisuperoxydanoden“ finden vielfach Verwendung, wo Metalle aus ihren Sulfatlösungen elektrolytisch gewonnen werden sollen.

Auch die Eigenschaften des magnetischen Eisenoxyduloxys, den Strom zu leiten, und gegen chemische Angriffe außerordentlich widerstandsfähig zu sein, hat man verwertet, um diese Verbindung als Material für unlösliche Anoden zu verwenden. Man schmilzt dazu entweder unter Zuhilfenahme von Flußmitteln natürlichen Magnetit³⁾ zu Platten, oder besser bloßes Eisenoxyd (z. B. die beim Ab rösten der Pyrite verbleibenden und zuvor noch entkupferten Kiesabbrände) im elektrischen Ofen; hier geht Eisenoxyd in Oxyduloxyd über, dieses schmilzt und kann zum Guß von Anodenplatten dienen⁴⁾. Die für das Verfahren jedenfalls wesentlichen Einzelheiten dieses Gusses werden geheim gehalten; die erzielten

¹⁾ Vgl. Zeitschr. Elektroch. 8, 147 (1902).

²⁾ P. DENSO, Zeitschr. Elektroch. 8, 149 (1902).

³⁾ H. BLACKMANN, D. R. P. 92612 (1895).

⁴⁾ Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, D. R. P. 157112 (1902).

Solche Kohlenanoden¹⁾ sind nur insofern unlöslich, als bisher nichts spricht, daß sie Kohlenstoffionen in Lösung entsenden könnten. Dagegen sind sie aber nicht unangreifbar.

Es folgt dies zunächst daraus, daß sie stets Asche enthalten, welche teilweise in sauren oder alkalischen Flüssigkeiten löslich sein kann. Man ist bestrebt, den Aschengehalt der Kohlenelektroden möglichst niedrig zu halten. Ein solcher von 1 bis 4% dürfte bei künstlichen Kohlen, von 0,3 bis 3% bei guten Retortenkohlen als normal gelten.

Vor allem aber unterliegt die Kohlensubstanz selbst der Verbrennung durch an ihr durch Elektrolyse anodisch entwickelten Sauerstoff. Dabei entsteht hauptsächlich Kohlensäure, daneben organische Säuren (z. B. Mellithsäure), vor allem jene ihrer Natur nach noch kaum erforschten, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Stoffe, welche man unter der Bezeichnung von Humus zusammenfaßt, und welche dadurch ausgezeichnet sind, daß sie ein wenig in Wasser, leicht aber von Natronlauge mit tiefbrauner Farbe (vielleicht z. T. kolloidal) gelöst werden, in dieser Lösung nach der Kathode hinüberwandernd hier als dichter schwarzer Niederschlag abgeschieden werden.

Für den Angriff der Kohlenanoden kommt in Betracht, daß sie ihrer Stellung nach stets porös sind, die Elektrolyse also nicht nur an ihnen, sondern auch in ihnen stattfindet. Je größer die Porosität einer Kohle ist, eine umso größere Oberfläche von ihr unterliegt dem Angriff einer bestimmten Sauerstoffmenge. Will man sich über die Porosität einer Kohle unterrichten, so bestimmt man einerseits aus der Wasserverdrängung eines gewogenen Stückes von ihr das scheinbare spezifische Gewicht b , an einer anderen, pulverisierten Probe, etwa nach der Schwebemethode in Gemischen von Chloroform und Bromoform, das wahre spezifische Gewicht a und findet dann nach der Formel $\frac{100(a-b)}{a}$ den prozentualen Anteil des Porenvolumens an dem von einer Kohle eingenommenen Gesamtvolumen. Gute Retortenkohlen zeigen ein geringeres Porenvolumen (11 bis 18%) als künstliche Kohlen (18 bis 28%).

In Hinblick auf den Angriff des elektrolytischen Sauerstoffs auf Elektroden aus amorpher Kohle sind diese als Anoden in sauren oder alkalischen Elektrolyten, welche an Platin lediglich Sauerstoff entwickeln würden, nicht zu benutzen. Die anodische Oxydierbarkeit der Kohlenanoden ist größer, wenn der Sauerstoff an ihnen in saurer Lösung unter hohem, als wenn er in alkalischer Lösung unter niederem Anodenpotential entweicht. In 20prozentiger Schwefelsäure werden von dem anodischen Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur mehr als 90%, in 16prozentiger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur je nach der Natur der Kohle 40 bis 75%, bei 50 bis 60° aber auch schon fast 100% zur Verbrennung der Kohle verbraucht. Neben diesem chemischen Angriff geht ein mechanischer Zerfall der Kohlen einher, welcher dadurch bedingt ist, daß einzelne Teile derselben leichter oxydiert werden als andere, diese daher untergraben werden und abfallen. Der mechanische Abfall kann unter Umständen die Menge der oxydierten Kohle erheblich übertreffen; er ist im Verhältnis zu dieser umso geringer, je härter die Kohle ist. Die Gasentwicklung an den Elektroden ist ihrem Zerfall nicht schuld, da Kohlen als Kathoden, an denen Wasserstoff auftritt, ganz unversehrt bleiben und in solchen Fällen auch mehrfach nützliche Anwendung finden.

Wenn nun auch Kohlenanoden in Lösungen von Sauerstoffsäuren oder Alkalien nicht zu benutzen sind, so haben sie doch ein sehr ausgedehntes Verwendungsbereich bei der Elektrolyse von Lösungen der Alkalichloride gefunden.

¹⁾ Über ihr Verhalten gegen wässrige Elektrolyte s. L. SPRÖSSER, Zeitschr. Elektroch. 971, 987, 1012, 1027, 1071, 1083 (1901).

Die Halogene greifen die Kohlen — sofern diese nicht infolge ungenügenden Gehalts noch teerige, chlorierbare oder bromierbare Stoffe enthalten — so gut nicht an. Da aber auch hierbei, wie in Kapitel 14 eingehend gezeigt wird, Sauerstoff anodisch entwickelt wird, sind auch in diesen Fällen Kohlenanoden nicht unangreifbar, und zwar um so weniger, je mehr Sauerstoff an ihnen durch die Halogenen entladen wird.

Eine wichtige Verbesserung und Ausdehnung ihres Anwendungsgebietes haben Kohlenanoden dadurch erfahren, daß es gelungen ist, sie in Graphit überzuführen. Dieser besitzt auch gegenüber der bestleitenden amorphen Kohle ein sehr gesteigertes Leitvermögen, daneben sehr viel höhere Widerstandsfähigkeit gegen Elektrolytsauerstoff, und die neben Kohlensäure dabei auftretenden Elektrolyseprodukte sind ganz unlösliche Körper; das Ausbleiben der Braunfärbung bei Benutzung der Graphitanoden in Natronlauge kann zur Kennzeichnung dieses Materials und zu seiner Unterscheidung von amorpher Kohle verwertet werden.

Graphitelektroden stehen auch dadurch im Gegensatz zumal gerade zu den bestverfügbaren amorphen Elektrodenkohlen, daß sie sehr leicht jeder mechanischen Bearbeitung zugänglich sind, also durchaus nicht wie jene zumeist genau der Form hergestellt werden müssen, in der sie nachher verwendet werden sollen.

Die Umwandlung der Kohle in Graphit geschieht durch die im elektrischen Strom mögliche Temperatursteigerung. Die französische Firma LE CARBONE arbeitet wesentlich nach dem Verfahren von GIRARD und STREET¹⁾, bei welchem Graphitierung dadurch erreicht wird, daß der zuvor geformte Kohlenkörper durch einen elektrischen Lichtbogen hindurch bewegt wird.

In großem Umfang wird Graphitierung mittels Widerstandserhitzung von Kohle nach ACHESON²⁾ in Niagara-Falls betrieben. In einem mit Karborundum (SiC) ausgekleideten, 9 m langen, rechteckigen Ofen werden die zuvor fertig geformten Elektroden, in Kohlenklein eingebettet, als Widerstand zwischen die beiden an Schmalseiten des Ofens befindlichen Stromzuführungen eingefügt, und die 3 bis 3,5 Tonnen betragende Ofenbeschickung anfangs mit 3000 Ampere bei 80 Volt, später, wenn der Widerstand kleiner geworden, mit 9000 Ampere bei 120 Volt, also unter Aufwand von 1000 Pferdestärken, 24 Stunden lang erhitzt. Dabei gehen die Elektroden vollkommen in Graphit über. Diese sonst nur sehr schwer und langsam sich vollziehende Umwandlung erfährt bei diesem Verfahren dadurch eine wesentliche Beschleunigung, daß die benutzte amorphe Kohlenmasse gewisse Mengen von Oxyden, wie Eisenoxyd, Tonerde, Kieselsäure, in feinsten Verteilung enthält. Es bilden sich dabei Karbide der betreffenden Metalle, welche alsdann in Graphit und Metaldampf zerfallen, während der letztere von amorpher Kohle zu Karbid gebunden wird. Schließlich aber verflüchtigt sich das Metall, wenn keine amorphe Kohle mehr zugegen ist; die graphitierte Elektrode zeichnet sich daher auch durch geringen, leicht unter 1 % zu haltenden Metallgehalt aus.

Der Unterschied in der Angreifbarkeit von Anoden aus amorpher Kohle und aus Acheson-Graphit bei der Elektrolyse wässriger Lösungen ergibt sich aus der auf folgender Seite gegebenen Übersicht³⁾.

Man sieht, in Schwefelsäure, wie natürlich auch in Sulfatlösungen, lassen sich Graphitanoden ebensowenig wie Anoden aus amorpher Kohle verwenden. In Natronlauge und anderen alkalischen Lösungen sind sie dagegen mit Erfolg anwendbar, und auch bei der Chloridelektrolyse besitzen sie erhebliche Vorteile, welche noch dadurch gesteigert werden, daß die den chemischen Angriff

¹⁾ Zeitschr. f. Elektroch. 7, 144.

²⁾ Electrochemical Industry, 1, 52—54 (1903). Vgl. auch CL. L. COLLINS: Über die mechanische Bearbeitbarkeit von Graphit, ebenda 1, 27.

³⁾ F. FOERSTER, Zeitschr. Elektroch, 8, 146 (1902).

begleitende mechanische Abbröckelung beim Acheson-Graphit verhältnismäßig gering ist.

Elektrolyt	Zur Oxydation der Anode wurden von der Stromarbeit verbraucht	
	bei Graphit	bei amorphen Kohlen
2-n-Na OH von 20°	2%	50—78% (ausnahmsweise 14%)
20 prozentige Na Cl-Lösung von 60° und ohne Diaphragma	7,4%	12—41%
20 prozentige Schwefelsäure von 18°	94—96%	85—97%

Kapitel 12.

Anwendungen der Elektrochemie der Metalle.

1. Quantitative Bestimmung und Trennung von Metallen durch Elektrolyse¹⁾.

Auf die Möglichkeit, die elektrolytische Abscheidung von Metallen zu deren quantitativer Bestimmung und Trennung nutzbar zu machen, hat zuerst WOLCOTT²⁾ und wenig später C. LUCKOW³⁾ hingewiesen und zwar Letzterer besonders i Gelegenheit eines von den Mansfelder Hütten zwecks Ausarbeitung einer ein-
ben und sicheren Kupferbestimmung erlassenen Preisausschreibens.

Es handelt sich dabei stets darum, daß man auf einer gewogenen Platinkathode
s zu bestimmende Metall quantitativ und frei von anderen in der Lösung an-
senden Metallen in gut wägbarer Form abscheidet, während als Anode eben-
ls eine solche aus Platin dient. Dieses Gebiet der angewandten Elektrochemie
außerordentlich oft und vielseitig bearbeitet worden. Lediglich unter dem
sichtspunkt, für jeden möglichen Fall elektroanalytische Verfahren zu suchen,
von vielen sorgfältigen Forschern hier eine große Fülle von Einzeltatsachen
tgestellt worden, deren wissenschaftliche Sichtung und Klärung aber noch viel
wünschen übrig läßt.

Theorie der quantitativen Abscheidung und Trennung der Metalle⁴⁾.

Theoretisch handelt es sich hierbei um zwei Fragen:

1. Welches sind die Bedingungen zur quantitativen Abscheidung der
etalle aus wässriger Lösung eines ihrer Salze durch Elektrolyse?

2. Wie ist vorzugehen, um Metalle quantitativ voneinander zu trennen?

Daß es sich hierbei nur überhaupt um solche Metalle handeln kann, welche
er Strom aus der verdünnten, wässrigen Lösung ihrer Salze regulinisch ab-
scheidet, ist selbstverständlich.

Die Frage nach den Bedingungen der quantitativen Abscheidung eines
Metalles ist nach dem, was wir oben (S. 194) über die Abscheidbarkeit der Metalle
ms wässriger Lösung gesagt haben, dahin zu beantworten, daß die zur elektro-
tischen Wasserstoffentladung aus dem Elektrolyten erforderliche Arbeit niemals
kleiner sein darf als diejenige zur Abscheidung des Metalles, solange dessen
Konzentration noch oberhalb der Grenze seiner qualitativen Nachweisbarkeit liegt.
Es muß also die für die Metallabscheidung aus wässriger Lösung geltende Be-
dingung:

$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} \leq \frac{RT}{F} \ln \frac{P_H}{p_H} + \eta$$

erfüllt sein für alle Werte von p , dem osmotischen Druck der Metallionen in der

¹⁾ Vgl. A. CLASSEN, Quantitative Analyse durch Elektrolyse 4. Aufl. (1897). Berlin bei
JULIUS SPRINGER; B. NEUMANN, Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle,
Halle bei W. KNAPP, 1897; EDGAR F. SMITH, Electrochemical Analysis, deutsch von M. EBELING,
Berlin bei WEIDMANN; ferner zahlreiche Arbeiten von F. RÜDORFF, G. VORTMANN u. a.

²⁾ Zeitschr. analyt. Ch. 3, 334 (1864).

³⁾ Dingl. polyt. Journ. 177, 296 (1865); Zeitschr. analyt. Ch. 8, 23 (1869).

⁴⁾ Vgl. H. DANNEEL, Ber. d. internat. Kongresses f. angew. Chemie. Berlin 1903. IV S. 675.

Lösung, bei welchen das Metall in der Lösung mit den Mitteln der qualitativen Analyse noch nachgewiesen werden kann. Eine absolut vollständige Abscheidung eines Metalles aus wässriger Lösung ist weder theoretisch möglich noch auch für die genauesten Analysen praktisch erforderlich. Die Grenzen der analytischen Nachweisbarkeit der Metalle sind sehr verschiedene. Sie versagen oft schon, wenn die Konzentration des Metallsalzes auf die Größenordnung von 10^{-5} bis 10^{-6} Grammatome im Liter herabgegangen ist.

Sehr oft kann man sich auch damit begnügen, daß die elektrolytische Ausfällung so weit getrieben ist, daß nur noch 0,1 bis 0,2 mg des Metalles in der Lösung verbleiben. Obige Formel lehrt, daß eine solche Grenze um so leichter zu erreichen sein wird, eine je höhere Konzentration sie für den in Lösung bleibenden Metallrest bedeutet, bzw. daß die Metallkonzentration, bei welcher die Abscheidung der letzten Anteile eines Metalles unter gegebenen Umständen aufhört, einer um so kleineren Gewichtsmenge des Metalles entspricht, je kleiner das angewandte Volumen des Elektrolyten ist. Man kann also gegebenenfalls durch Benutzung kleinerer Lösungsvolumina die Genauigkeit von Elektroanalysen erhöhen.

Für alle Metalle, welche für gleiche Ionenkonzentration erheblich negativere Potentiale geben als der Wasserstoff, deren P also weit unter P_H liegt, ist obige Ungleichung auch für größere H -Konzentrationen erfüllt, sie sind aus saurer Lösung quantitativ abscheidbar. Diese Möglichkeit besteht z. B. für Silber, Quecksilber, Kupfer, Wismut. Von diesen ist zumal das Kupfer dadurch ausgezeichnet, daß es nicht nur praktisch vollständig, sondern auch in bequemer wägbarer Form sehr leicht vom Strome niedergeschlagen wird. Es ist daher dasjenige Metall, bei dessen quantitativer Bestimmung die Elektrolyse am längsten und ausgiebigsten gebraucht wird.

Ist nach der Spannungsreihe ein Metall für den Fall, daß $p = p_H$ ist, positiver als der Wasserstoff, so ist es nach obiger Formel auch aus saurer Lösung dennoch quantitativ abscheidbar, wenn in dieser auch p_H auf einen sehr kleinen Betrage gehalten wird, oder wenn η , die Überspannung des Wasserstoffs am abgeschiedenen Metalle, einen hohen Wert hat, oder wenn beide Bedingungen zugleich innegehalten werden. Auf Abscheidung aus wenigstens schwach saurer Lösung legt man oft deshalb besonderen Wert, weil aus völlig neutraler Lösung leicht auch kleine Mengen von Metalloxyden an der Kathode sich niederschlagen.

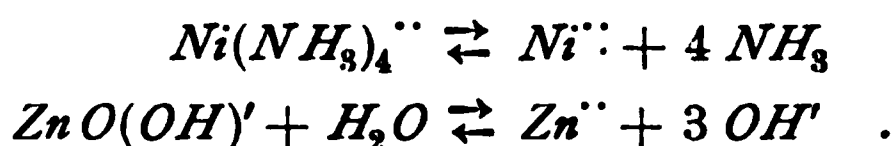
Wir wollen, um die Erscheinungen bei der elektrolytischen Abscheidung eines elektropositiveren Metalles etwas genauer zu verfolgen, von einer ganz schwach sauren Sulfatlösung dieses Metalles ausgehen, welche, wie es der üblichen Ausführung quantitativer Metallbestimmungen entspricht, mäßig verdünnt, höchstens 0,1-normal in bezug auf das Metallsalz ist; als Elektroden seien, wie schon erwähnt, solche aus Platin benutzt. Der Strom scheidet dann, wenn zu Beginn der Elektrolyse die kathodische Stromdichte groß genug ist, daß die geringe Konzentration der Wasserstoffionen dem Bedarfe des Stromes nicht genügt, auf der Kathode das Metall der Lösung ab, und dieses bestimmt nun den Wert, welcher η zunächst annimmt. Wurde dadurch die Wasserstoffentwicklung so erschwert, daß an der Kathode zunächst ausschließlich Metallabscheidung stattfände, so kann das hier doch nicht andauern. Denn in dem Maße, wie das Metall an der Kathode abgeschieden wird, entsteht an der Anode freie Saure, vermehrt sich also im Elektrolyten und also auch an der Kathode p_H , während für die Metallionen p abnimmt. Dann muß, da η für gleiche Beträge von p und p_H bei positiveren Metallen annähernd dem Unterschied zwischen $\frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$ und $\frac{RT}{F} \ln \frac{P_H}{p_H}$ entspricht (S. 182), bald $\frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_H}{p_H} + \eta$ werden: es wird Wasserstoffentwicklung neben der Metallabscheidung einsetzen. Darum ist aber jetzt die

Es ist noch nicht abgebrochen. Es wurde schon oben (S. 173, Fig. 60) ganz allgemein ausgeführt, daß, wenn einem zunächst vom Strome entladenen Kation ein zweites Kation sich zugesellt, dieses damit durchaus nicht alsbald die ganze Stromstärke auf sich lenkt. Denn es ist das bisher allein abgeschiedene Ion, hier das Metallion, an der Elektrode bis jetzt auch in kleinerer Konzentration vorhanden als die anderen Elektrolyten. Würde jetzt seine Entladung aufhören, so würde es sehr bald an der Kathode in größerer Konzentration erscheinen als mit deren Potential verträglich wäre. Daher muß das Metall immer noch weiter abgeschieden werden, auch wenn Wasserstoffionen zugleich entladen werden. Je mehr aber dadurch die Metallionenkonzentration im Elektrolyten abnimmt, um so weniger diffundiert in einer bestimmten Zeit an die Kathode, um so kleiner wird bei konstanter Stromstärke die Stromausbeute an Metall. Sie würde aber, zumal p_H immer von der Anode her vermehrt wird, sehr bald auf den Betrag Null herabfallen, wenn hier nicht ein weiteres Moment die Metallabscheidung begünstigte. Durch, daß die Stromausbeute an Metall abnimmt, wächst ja bei konstanter Stromstärke die Stromdichte, mit welcher die kathodische Wasserstoffentwicklung erfolgt, und das bewirkt, wie oben (S. 183) gezeigt, eine beträchtliche Steigerung von η . Wird schließlich die Metallionenkonzentration gegenüber derjenigen der Wasserstoffionen so klein, daß die Metallabscheidung nur noch einen geringen Teil der Stromstärke beansprucht, so wächst die Stromdichte der Wasserstoffentwicklung noch unbedeutend; aber auch jetzt kann η bei fortgesetzter Elektrolyse noch abnehmen, da sein Wert auch bei konstanter Stromdichte nicht unveränderlich ist, sondern bei ununterbrochener Elektrolyse im Laufe der Zeit allmählich einem Maximum zustrebt. Es kann daher ein elektropositives Metall auch bei nicht unerheblichem Betrage von p_H dank dieser Veränderlichkeit von η quantitativ abgeschieden werden. Man übersieht auch, daß es einen von der Stromdichte abhängigen, und mit ihr zunehmenden Wert von p_H für jedes Metall gibt, oberhalb dessen seine elektrolytische Abscheidung nicht mehr quantitativ, sondern unvollständig erfolgt. Die Kenntnis der Änderungen, welche η mit der Stromdichte und der Zeit an den verschiedenen Metallen erleidet, ist also sehr wichtig zur genauen Deutung der zur quantitativen Abscheidung elektropositiverer Metalle erforderlichen Bedingungen.

Für die am häufigsten elektroanalytisch abgeschiedenen positiveren Metalle ist diese etwas näher erläutert¹⁾. Das Kadmium besitzt ein verhältnismäßig wenig positives Potential und gibt andererseits für die Wasserstoffentwicklung an ihm eine sehr hohe Überspannung; es kann daher selbst aus einer durch freie Schwefelsäure doppeltnormalen Lösung quantitativ abgeschieden werden, während bei der gleichen Säurekonzentration aus 100 ccm der Lösung von 0,2 g Cd bei 0,07 Ampere 1%, bei 0,24 Ampere an derselben Kathode aber 92% abgeschieden werden. Nickel dagegen, welches zu seiner Abscheidung ein höheres Kathodenpotential fordert als Kadmium und zugleich eine viel geringere Überspannung des Wasserstoffs ergibt als dieses, kann aus seiner Sulfatlösung, wenn diese von vornherein freie Schwefelsäure enthält, nicht mehr quantitativ gefällt werden. Dagegen erfolgt dies, wenn eine anfangs neutrale Nickelsulfatlösung elektrolysiert wird, und deren Konzentration so bemessen ist, daß der Säuretiter am Ende der Elektrolyse nicht höher als 0,03-normal ist. Freilich werden die letzten Mengen Nickel nur langsam abgeschieden, vermutlich weil der hierzu erforderliche Anstieg von η nur schwer erfolgt. Das noch viel stärker elektropositive Zink kann aber auch aus anfangs neutraler Sulfatlösung nicht mehr quantitativ abgeschieden werden, da die an der Anode entstehende freie Schwefelsäure dies verhindert. Aber auch hier gelangt man zur quantitativen Abscheidung, wenn man durch Zusatz von Natriumacetat die Wasserstoffionenkonzentration im Elektrolyten auf einem sehr kleinen Betrage hält (vgl. S. 56).

¹⁾ Nach P. DENSO, Zeitschr. Elektroch. 9, 463 (1903).

In solchen Fällen, in denen eine irgend erheblichere H -Konzentration quantitative Metallfällung hindert oder stark verzögert, arbeitet man oft mit alkalischen Elektrolyten. Dazu ist aber erforderlich, daß das zu bestimmende Metall auch bei Gegenwart von Alkali in der Lösung bleibt. Da aber die Schwermetalle von Alkalien in Gestalt ihrer Hydroxyde gefällt werden, kann das Mittel nur da angewandt werden, wo durch Komplexbildung die Hydroxyde überschüssigem Alkali löslich sind, also wie bei Nickel und Kobalt nach Ammoniakzusatz, da diese mit Ammoniak komplexe Kationen, z. B. $[Ni(NH_3)_4]^{++}$ bilden, oder bei Zink, welches mit Natron- oder Kalilauge komplexe Anionen $ZnO(OH)'$ bildet. Diese komplexen Ionen stehen ja stets mit ihren Bestandteilen, also mit den freien Metallionen im Gleichgewicht:



In unsere Formel ist dann für p der osmotische Druck eben dieser kleinen Mengen von Metallionen einzusetzen, und man sieht, daß Alkalizusatz nur das Ziel führt, wo die Metallionenkonzentration durch ihn weniger stark vermindert wird, als die H -Konzentration der Lösung. Für das Kation $Ni(NH_3)_4^{++}$, welches ja nur bei starkem Ammoniaküberschuß in Lösung beständig ist, trifft dies eben zu wie für das Anion $ZnO(OH)'$, denn Nickel bzw. Zink können leicht in ammoniakalischer bzw. ätzalkalischer Lösung quantitativ gefällt werden.

Während nur wenige Metalloxyde erheblich in Alkalien löslich sind, kann man stets Komplexsalze herstellen, aus deren Lösung Alkali kein Metallhydroxyd fällt, oder welche an sich schon eine sehr kleine Wasserstoffionenkonzentration zulassen, wie z. B. das alkalisch reagierende Cyankali. Da zugleich, wie oben (S. 202) schon erwähnt, gerade aus Komplexsalzlösungen die Metalle in schön dichter Form auf der Kathode sich abscheiden, hat man immer wieder die verschiedensten komplexen Metallsalze zur quantitativen elektrolytischen Metallbestimmung zu benutzen gesucht. In erster Linie stehen hier die Metaldoppelcyanide $K_xM(CN)_y$; ihnen reihen sich an: die Sulfosalze, wie R_2SbS_2 oder R_2SnS_3 , ferner die Metallverbindungen der oxalsauren, zitronensauren, weinsäuren, pyrophosphorsauren Alkalien. In diesen Lösungen bestehen nun in der Tat die Bedingungen zur quantitativen Abscheidung vieler Metalle, für einzelne, z. B. für Eisen oder das Antimon, treten sie hier überhaupt erst ein. Allerdings wird man sich auch zu vergegenwärtigen haben, daß in solchen Lösungen die Metallionen stets im Gleichgewicht mit den Komplexionen und den komplexbildenden Anionen zu befinden, daß also unter Umständen bei großer Konzentration der letzteren auch bei erheblichem Metallgehalt der Lösung p so klein werden kann, daß die quantitative Abscheidbarkeit des betreffenden Metalles in solcher Lösung aufhört. Das ist z. B. bei den cyankalischen Lösungen von Kupfer oder Zink der Fall, und zwar um so mehr, je stärker das Cyankalium in der Lösung gegenüber dem Metaldcyanid überwiegt. Trotzdem aber kann, wie die Erfahrung gelehrt hat, aus Cyankallösungen sowohl Kupfer wie Zink quantitativ gefällt werden. Diese Abscheidung aber dauert hier, wie auch beim Kadmium, sehr lange, und zwar, wie sich gezeigt hat, deshalb, weil sie nur in dem Maße fortschreitet, wie der Strom an der Anode das Cyankali im Elektrolyten zerstört¹⁾.

Andererseits bringen die Salzzusätze, welche oft zur Erreichung der Komplexbildung in großem Überschuß anzuwenden sind, mancherlei Störungen mit sich. Das Cyankalium löst in kleiner Menge das Platin der Anode, welches dann auch in den Kathodenniederschlag mit übergeht¹⁾, aus zitronensauren oder

¹⁾ Nach Versuchen von F. SPITZER (Dresdener Laborat.). Vgl. auch H. FREUDENBERG, Zeitschr. phys. Ch. 12, 101 u. 102.

in saurer Lösung fallen die Metalle leicht etwas kohlenstoffhaltig aus¹⁾, oder Sulfosalze scheiden an der Anode Schwefel ab²⁾. Man wird daher als Regel stellen, daß man die Benutzung solcher Komplexsalze möglichst zu vermeiden hat, wenn man den gleichen Zweck ohne ihre Mitwirkung erreichen kann.

Endlich sei im Hinblick auf die Formel, welche für die Metallabscheidung zugrunde gelegt wurde, noch hervorgehoben, daß der in ihr vorkommende Wert P_H , und damit überhaupt der Wert des zur Wasserstoffentwicklung erforderlichen Potentials durch Gegenwart von Depolarisatoren stark herabgedrückt werden kann, diese also der quantitativen Metallabscheidung im allgemeinen unzulässig sind. Solche Depolarisatoren sind vor allem die Salpetersäure und ihre Salze, welche an der Kathode schon bei relativ niederen Potentialen leicht zu salpetrigsauren Verbindungen oder zu Ammoniak reduziert werden. Salpetersäure ist also für quantitative Metallabscheidung, wie man im Sinne unserer Formel auch sagen kann, so, als ob p_H sehr vergrößert würde, also als ob der Elektrolyt außerordentlich viel stärker sauer wäre, als er wirklich ist; die aus schwefelsaurer Lösung so leicht mögliche Bestimmung des Kadmiums ist es deshalb nicht mehr, wenn statt der dabei zulässigen freien Schwefelsäure die äquivalente Menge freier Salpetersäure in der Lösung zugegen ist. In ammoniakalischer Nickellösung kann durch Anwesenheit reichlicher Nitratmengen die Nickelabscheidung ganz unterbleiben. In das gleiche Gebiet gehört es, daß manchmal Chloride, deren Anwesenheit man im sauren Elektrolyten mit Rücksicht auf die Chlorentwicklung tunlichst vermeidet, in alkalischer Lösung die Metallabscheidung stören. In schwach alkalischer Lösung bilden nämlich die anodisch entladene Cl^- reichlich das an der Kathode stark depolarisierend wirkende Hypochlorit, während in stärker alkalischer Lösung fast ausschließlich das an der Kathode nicht zu reduzierende Chlorat entsteht (vgl. Kap. 14, B, 2, a, γ). Deshalb ist Nickel in ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Chlorid nur dann schnell und quantitativ abscheidbar, wenn das freie Ammoniak im großen Überschuß vorhanden ist³⁾, welcher natürlich in Nitratlösungen nicht die gleichen nützlichen Dienste leisten kann. Diese und ähnliche, früher in ihrem Zusammenhange kaum zu verstehenden Dinge sind heute an der Hand der Nernstschen Theorie ohne weiteres zu übersehen. Als ein weiterer gelegentlich sehr störend wirkender Depolarisator seien Alkalipolysulfide genannt, deren Gegenwart die sonst leicht zu erreichende quantitative Abscheidung von Antimon und Zinn aus Sulfosalzlösungen beeinträchtigt.

Im Wesen der Wirksamkeit der Depolarisatoren liegt es, daß sie allmählich aus dem Elektrolyten verschwinden, sofern sie nicht, wie die letztgenannten Stoffe, an der Anode immer neu gebildet werden. In jedem Falle befinden sie sich in zeitlich veränderlicher Konzentration im Elektrolyten, und hierdurch kommen neue Komplikationen und Unsicherheiten zustande.

Will man also auch für die Elektroanalyse den bei jeder anderen quantitativ-analytischen Methode zu beachtenden Grundsatz befolgen, einen bestimmten Zweck stets mit den einfachsten und in ihrer Wirksamkeit übersichtlichsten Mitteln zu erreichen, so folgt, daß man tunlichst von Komplexsalzen absehen und von den einfachen Salzen der Metalle für ihre elektroanalytische Bestimmung die Sulfate zu bevorzugen hat, eine oft ganz überflüssigerweise aber acht gelassene Forderung.

In zweiter Linie ist theoretisch die Frage zu beantworten, auf welche Weise quantitative Trennungen zweier Metalle durchführbar sind. Dabei kommen zwei Wege in Betracht. Der eine, von M. KILIANI schon benutzte, aber in seinem

¹⁾ Vielleicht bilden die genannten organischen Säuren an der Anode hochmolekulare Kondensationsprodukte, welche wie die bei der Oxydation von Anodenkohlen entstehenden Körper durch Elektroosmose nach der Kathode gelangen.

²⁾ Vgl. K. KOELICHEN, Zeitschr. Elektroch. 7, 629 (1901) u. a.

³⁾ F. UETTEL, Zeitschr. Elektroch. 1, 192 (1894).

Wesen erst von H. FREUDENBERG¹⁾, auf LE BLANC'S Anregung klar gestellte Wesen ist der, daß man eine Badspannung wählt und während der Elektrolyse aufrecht erhält, welche genügt zur Abscheidung des gewünschten Metalles M_1 , aber nicht dazu ausreicht, auch das nächst positivere in der Lösung vorhandene Metall M_2 niederzuschlagen. Damit dann die Trennung eine quantitative wird, muß das

Potential von M_1 , der Betrag von $\varepsilon_1 = \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{P_1}{p_1}$, für alle analytisch nachweis-

baren Werte von p_1 niedriger sein als $\varepsilon_2 = \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{P_2}{p_2}$ für den in der Lösung

herrschenden Betrag von p_2 , des zweiten Metalles M_2 . Je weiter die beiden Potentiale für gleiche Werte von p_1 und p_2 auseinander liegen, wobei sie die Werte ε'_1 und ε'_2 haben mögen, um so eher ist diese Bedingung erfüllt, aber man sieht auch, daß das Verfahren keine allgemeine Bedeutung hat. Es hat diese namentlich nicht für die Lösungen vieler Komplexsalze, da sehr oft das elektro-negativere Metall (z. B. Cu , Ag , Au) starker komplexe Anionen liefert als das elektropositivere (Zn , Cd), also p_1 dann bei gleicher Gesamtkonzentration sehr viel kleiner ist als p_2 , und daher ε'_1 und ε'_2 einander sehr nahe kommen²⁾. Im Falle, daß die Werte von ε'_1 und ε'_2 genügend weit auseinander liegen, um das Verfahren möglich zu machen, wird man die anzuwendende Klemmenspannung möglichst weit über der Zersetzungsspannung des Salzes von M_1 und nahe unter derjenigen des Salzes von M_2 wählen, um für den Summanden $\int W$ einen möglichst hohen Betrag übrig zu behalten. Da aber die Polarisierungsspannung einer Metallsalzlösung durch die anodische Sauerstoffentwicklung (S. 185) und die Verarmung der Metallionen an der Kathode schnell erheblich gesteigert wird, bleibt für $\int W$ bald nur ein sehr kleiner Betrag übrig, und es dauert auch bei möglichst geringem Elektrowiderstande die quantitative Abscheidung von M_1 nach diesem Verfahren nicht unerhebliche Zeit. Man kann diese sehr abkürzen, wenn man durch Platinierung der Anode deren Potentialanstieg vermindert und durch Bewegung des Elektrolyten die Diffusion der Metallionen nach der Kathode unterstützt³⁾, oder den von O. BRUNCK⁴⁾ empfohlenen einfachen Kunstgriff benutzt, die Elektroanalyse mit begrenzter Spannung in heißem Elektrolyten vorzunehmen. Die Erwärmung befördert hier sowohl die Diffusion im Elektrolyten wie sie den Potentialanstieg auch an einer glatten Platinanode sehr herabsetzt.

Das zweite Verfahren der quantitativen Trennung eines Metalles von einem anderen besteht darin, daß man statt mit bestimmter Spannung mit konstanter, und zwar beträchtlicher Stromstärke arbeitet, und daß man zugleich die Kathode dadurch unter dem zur Abscheidung von M_2 erforderlichen Potential hält, daß man den Strom nach Abscheidung von M_1 mit der Entladung von Wasserstoffionen beschäftigt. Dieses Verfahren hat ebenfalls keine allgemeine Bedeutung; es ist im wesentlichen auf die Benutzung saurer Lösungen und auf solche Metalle beschränkt, von denen bei gegebener H -Konzentration das eine quantitativ, das andere gar nicht gefällt wird. Man pflegt vielfach auf solche Weise negative Metalle von solchen zu trennen, welche nach der Spannungsreihe positiver sind als der Wasserstoff, muß aber, um auch Metalle von so hoher Überspannung wie z. B. Kadmium, von der Mitfällung auszuschließen, zur Ansäuerung Salpetersäure nehmen, um das zur H -Entladung erforderliche Potential möglichst tief zu halten. Aber auch positivere Metalle, wie Kadmium und Zink, können bei hinreichender H -Konzentration in schwefelsaurer Lösung (wenn diese durch freie Schwefelsäure etwa doppelt normal ist) nach diesem Verfahren voneinander ge-

¹⁾ Zeitschr. phys. Ch. 12. 97 (1893).

²⁾ Vgl. J. F. ROSE, Journ. of Physical Chemistry 7. 428 (1903).

³⁾ F. DENSO, a. a. O.

⁴⁾ Nach freundlicher Privatmitteilung von O. BRUNCK.

werden¹⁾, welches in einfachster und sicherster Weise die sonst so schwierige, genaue Bestimmung auch kleiner Mengen Kadmium neben großen Mengen Zink gestattet. Es beruht dies darauf, daß Zink, welches auf einer Zinkkathode auch aus so saurer Lösung, wie angegeben, bei höherer Zinksulfatkonzentration reichlich, wenn auch bei weitem nicht quantitativ gefällt wird, auf einer elektrolytisch mit Kadmium überzogenen oder aus Platin bestehenden Kathode nicht im geringsten vom Strome gefällt wird, weil an solchen Elektroden, infolge der Überspannung des Wasserstoffs an ihnen, das zur Zinkabscheidung erforderliche Potential nicht erreicht wird.

Bemerkt sei, daß alle diese „quantitativen“ Trennungsverfahren wenigstens theoretisch keine ganz streng exakten sind. Soll sich nämlich eine Elektrode mit den Lösungen zweier verschiedenen Metalle im Gleichgewicht befinden, so ist das nur möglich, wenn auch beide Metalle sich auf ihr niedergeschlagen finden. Ist nun für die beiden Metalle M_1 und M_2 in ihren reinen Lösungen bei gleicher Ionenkonzentration ε'_1 negativer als ε'_2 , und taucht M_1 in seine Lösung, welche auch Ionen von M_2 enthält, so muß auch von diesem Metall so viel auf der Kathode sich niederschlagen, daß $\frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{P_2}{p_2} = \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{P_1}{p_1}$ wird. Dies kann aber, da für die reinen Metalle die Werte von P_1 und P_2 verschieden sein sollen, nur dadurch erreicht werden, daß P_2 unter den für das reine Metall M_2 geltenden Wert herabgeht, d. h. M_2 muß in so kleiner Konzentration in M_1 sich in fester Lösung befinden, daß jetzt sein Lösungsdruck obiger Forderung genügt²⁾. Hierzu sind, soviel bisher bekannt, stets ganz geringfügige Mengen von M_2 ausreichend, welche auch bei den für quantitative Trennungen benutzten Entfernungen des Kathodenpotentials vom Potential von M_2 noch innerhalb oder unterhalb der bei quantitativen Analysen zulässigen Fehlergrenzen liegen; diese Mengen sind um so größer, je näher ε'_1 und ε'_2 einander liegen; sehr erheblich aber können sie durch Legierungsbildung, welche ja auf die Entladung von M_2 depolarisierend wirkt (S. 176), vermindert werden (vgl. z. B. S. 253).

b) Ausführung quantitativer Metallbestimmungen.³⁾

Obgleich es sich als möglich erwiesen hat, eine große Zahl von Metallen quantitativ durch Elektrolyse zu bestimmen und zu trennen, so findet diese doch im allgemeinen nur bei quantitativen Bestimmungen einer beschränkten Zahl von Metallen praktische Anwendung. Denn neben der häufig erreichbaren hohen Genauigkeit besteht der große Vorteil der Elektrolyse in ihrer großen Einfachheit: Die Elektrode wird vor der Elektrolyse gewogen und nach Vollendung der Metallabscheidung aufs neue gewogen, nachdem der Metallniederschlag durch Waschen mit Wasser und Alkohol und kurzes Erwärmen gereinigt und getrocknet ist; die Elektrolyse selbst aber soll nach richtiger Einstellung der Stromgrößen durchaus sich selbst überlassen werden, kann also beispielsweise über Nacht sich vollenden. Verlangt nun, wie es eintreten kann, eine elektrolytische Metallbestimmung umständliche Manipulationen für die Wägung oder häufige Beaufsichtigung, so gehen sehr wesentliche Vorteile der elektrolytischen Arbeitsweise verloren, und man würde durch eine elektrolytische Einrichtung in solchen Fällen keinen erheblichen Vorteil erkaufen. Andererseits bestehen für manche Metalle so einfache und genaue andere Bestimmungsverfahren, daß bei ihnen kein Bedürfnis für elektro-

¹⁾ L. WOLMANN, Zeitschr. Elektroch. 3, 543 (1897); P. DENSO, ebenda 9, 469 (1903); A. HOLLARD, Bull. Soc. Chim. [3], 29, 217 (1903).

²⁾ Vgl. W. NERNST, Zeitschr. phys. Ch. 22, 539 (1897); A. OGG, ebenda 27, 285 (1898).

³⁾ Vgl. H. NISSENSON, Ber. d. Internat. Kongresses f. angew. Chemie, Berlin 1903. IV, S. 675. Über Einrichtung elektroanalytischer Laboratorien s. H. NISSENSON, Zeitschr. Elektroch. 1, 530 (1894); 6, 221 (1899); E. SMITH, ebenda 7, 891 (1901).

in einem erheblich billigeren Preise eines Elektrodenpaares darin, daß die, welche sonst, wenigstens in ihren zuletzt aus der Lösung abgeschiedenen Anteilen, leicht pulvrig und schwammig abgeschieden wurden, auf Drahtnetzkatoden aus ihren einfachen Salzen auch in ihren letzten Anteilen in fest haftender Form gefällt werden, ohne daß der zu wählenden Stromdichte allzu enge Grenzen gesetzt sind. So ist an solchen Elektroden die sonst sehr schwierige Bestimmung von Wismut möglich¹⁾, die sonst recht heikle Zinkbestimmung gelingt sehr sicher, ohne eine Spur von Schwammbildung²⁾, und die Kupferabscheidung aus reiner Lösung, bei der sich an Schale oder Konus die letzten Anteile des Kupfers abscheiden, gelingt hier leicht, auch mit größerer Stromdichte³⁾.

In theoretischer Hinsicht wurde bezüglich der Form, in welcher die Elektrodenmetalle aus den Lösungen ihrer einfachen Salze abscheidet, schon oben (S. 201) hervorgehoben, daß hierbei verdünnte Lösungen dazu neigen, statt dichter Niederschläge solche in pulvriger oder schwammiger Form zu geben. Für das Auftreten lernten wir die unmittelbar an der Kathode herrschende, von der Stromdichte beeinflusste Metallionenkonzentration als maßgebend kennen. Bei quantitativen Elektrolysen muß nun in der Lösung dauernd die Metallkonzentration konstant gehalten werden; es ist also beim Arbeiten mit konstanter Stromstärke unvermeidlich, daß die letzten Anteile des Metalles in nicht mehr ganz dichter Form sich abscheiden. Die Konzentration an der Kathode, aus welcher dies aber geschieht, ist so klein, daß, wenn annähernd die gleiche Konzentration in der ganzen Lösung herrscht, die in lockerer Gestalt zuletzt abgeschiedenen kleinen Metallportionen auf dem vorher niedergeschlagenen Metalle noch ganz fest haften. Es besteht also bei Benutzung z. B. der oben als für quantitative elektrolytische Metallbestimmungen als besonders geeignet bezeichneten Sulfatlösungen die Erzielung guter Metallniederschläge das Erfordernis, die an der Kathode herrschende Konzentration des abzuscheidenden Metalles möglichst wenig durch Vermischung unter diejenige im übrigen Elektrolyten herabgehen zu lassen.

An der Platinschale ist nun, wie an jeder massiven Kathode, eine stärkere Verarmung der Metallionen verhältnismäßig leicht möglich; man sucht sie durch Wahl möglichst kleiner Stromdichten zu vermindern. Würde eine zur Bildung von Metallpulvern führende Verarmung an ihr eintreten, wenn noch größere Reste des Metalles in der Lösung sind, so würden diese insgesamt locker, also in kaum wägbare Form ausfallen. Eine Drahtnetzelektrode dagegen bietet, abgesehen von der an ihr im Vergleich zur Schale größeren Gleichmäßigkeit der Stromdichteverteilung, durch ihre Form dem Zutritt der an der Kathode abzuscheidenden Metallionen ungleich viel günstigere Gelegenheit, einen viel größeren Diffusionsweg zu durchlaufen, als die Schale. Deshalb kann man hier unbedenklich höhere Stromdichten als dort anwenden und gelangt trotzdem zur guten Abscheidung auch solcher Metalle, welche, wie Wismut, an der Platinschale besonders stark zur Bildung von Metallpulvern neigen. Die Platinnetzkatoden haben sich bei der Abscheidung der durch Elektrolyse gewöhnlich bestimmten Metalle trefflich bewährt und verdienen hier aus den angegebenen Gründen vor massiven Kathoden den Vorzug. In den späteren Einzelangaben über elektroanalytische Verfahren ist an die Benutzung Winklerscher Drahtnetzelektroden von 50 qcm gedacht, wenn nichts anderes gesagt ist.

Eine beliebige Steigerung der Stromdichte ist natürlich auch an Drahtnetzelektroden nicht tunlich, da doch der Ersatz der an der Kathode niedergeschlagenen Metallmengen aus der Lösung heraus immerhin Zeit erfordert. Man wünscht aber eine tunlichst hohe Stromdichte anzuwenden, um eine gelöste Metallmenge auf einer gegebenen Elektrode in recht kurzer Zeit niederzuschlagen. Die Theorie

¹⁾ O. BRUNCK, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1871 (1901).

²⁾ H. PAWECK a. a. O.

³⁾ CL. WINKLER a. a. O.

zeigt auch hierfür den zu betretenden Weg¹⁾: man hat Elektrolyten und Elektroden mit erheblicher Geschwindigkeit während der Elektrolyse gegeneinander hin- und herbewegen, um auch bei höherer Stromdichte stärkeren Verarmungen an der Kathode vorzubeugen, und die Erfahrung hat gelehrt, daß auf diesem Wege die letzten Anteile der Metalle in gut haftender Form mit hoher Stromdichte auf massiven Kathoden niedergeschlagen sind. Man wendet dann z. B. rotierende Kathoden an, welche 600 bis 800 Umdrehungen in der Minute machen und so gelangt auf diese Weise dahin, quantitative Abscheidungen von Metallen in 18 Minuten in bester Form zu erreichen, während sie bei ruhendem Elektrolyten je nach der Art der Bestimmung meist 1 bis 4 Stunden beanspruchen. Dies Verfahren ist ebensogut mit Drahtnetzen²⁾ wie mit massiven Elektroden durchführbar.

Freilich darf man den Wert solcher Schnellverfahren nicht übermäßig hoch gestatten. Gestatten sie auch die einzelne Bestimmung in verhältnismäßig kurzer Zeit auszuführen, so kann dabei, da doch auch die Wägungen Zeit beanspruchen, die Arbeitender wohl immer nur eine Bestimmung nach der anderen ausführen. Bei ruhendem Elektrolyten aber können sehr bequem eine größere Anzahl Bestimmungen in Parallelschaltung gleichzeitig durchgeführt werden, etwa so, daß eine Elektrolyse nach der anderen ansetzt und sie dann nach Vollendung der Elektrolyse in derselben Reihenfolge beendet. Dann braucht die Gesamtzeit für eine Reihe von Bestimmungen nicht größer zu sein als bei Benutzung der Schnellverfahren, welche zudem angesichts der bei ihnen benutzten sehr hohen Stromdichten bezüglich der Trennung der Metalle nicht ganz ohne Bedenken sind.

c) Bestimmung und Trennung einzelner Metalle.

I. Silber.

Wenngleich die elektrolytische Bestimmung des Silbers aus salpetersaurer Lösung bei Anwendung der durch die Abscheidung einzelner, lockerer Kristalle gebotenen Vorsicht nicht schwierig ist⁴⁾, hat doch die Elektrolyse nur für die Bestimmung des Silbers in Cyankalilösung Bedeutung, aus welcher das Metall als Alkalihalogenide nicht zu fällen ist. Man elektrolysiert die Lösung, in welcher Ag^+ im Gleichgewicht $Ag_2Cy_2 \rightleftharpoons 2Ag^+ + 2Cy^-$ vorhanden ist, und welche bis zu 100 ccm freies Cyankali in 100 ccm enthalten darf, mit einigen Zehntel Ampere Strom über Nacht und erhält das Silber als dichten, mattweißen Niederschlag. Ist in der Lösung auch Kupfer zugegen, so kann man beide voneinander trennen, wenn man in der Lösung einen Gehalt von 1,5 bis 2 g an freiem Cyankali aufrecht erhält und die Spannung am Bade nicht über 2,3 bis 2,4 Volt steigen läßt⁵⁾. Man benutzt hierfür zweckmäßig als Stromquelle einen Akkumulator, welcher während der Elektrolyse dauernd zu schwacher Gasentwicklung außen her geladen wird; es ist so möglich, 0,25 g Silber auch aus reichlich kupferhaltiger Lösung ganz kupferfrei über Nacht niederschlagen. Die Bestimmung des Kupfers in der verbleibenden Lösung s. u.

II. Kupfer.

Voraussetzung für die elektrolytische Bestimmung des Kupfers ist, daß Pt , Au , Ag , Hg , Bi , meist auch As und Sb nicht im Elektrolyten vorhanden sind, und daß dieser frei von Chlorionen ist, durch welche der Kupferniederschlag chlorürhaltig werden kann.

¹⁾ Vgl. S. 201 sowie J. SAND, Zeitschr. Elektroch. 10, 452 (1904).

²⁾ F. A. GOOCH und H. F. MEDWAY, Amer. Journ. of Sc. 15, 320; F. EXNER, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 896 (1903); F. M. PERKIN, Chem. News 88, 102 (1903). R. AMBERG, Zeitschr. Elektroch. 10, 385, 853 (1904); A. FISCHER und R. J. BODDAERT, ebenda 10, 945 (1904).

³⁾ H. PAWECK, Elektroch. Zeitschr. 1904.

⁴⁾ Vgl. F. W. KÜSTER und H. VON STEINWEHR, Zeitschr. Elektroch. 4, 451 (1898).

⁵⁾ H. FREUDENBERG a. a. O. S. 110.

Die bisher meist gebräuchliche Methode ist die Fällung des Kupfers aus salpetersäurehaltigem Elektrolyten mit konstanter, nicht zu geringer Stromstärke. Der Zusatz von Salpetersäure hat den Zweck, zu verhindern, daß die Teile des Kupfers sich schwammig abscheiden. Man löst je 1 g des analysierenden Metalls in 1 bis 10 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,3 bis 1,4, verdünnt auf 100 bis 150 ccm und elektrolysiert in der Schale bei einer Stromdichte von 0,01 bis 0,015 Amp/qcm 2 bis 3 Stunden. Alsdann beseitigt man die lösende Wirkung der Salpetersäure auszuschließen, während des Durchganges der Elektrolyt abgehebert und durch reines Wasser ersetzt. Erst jetzt darf der Strom unterbrochen werden und kann das niedergelagerte Kupfer abgespült und getrocknet werden. Zu den oben erwähnten natürlichen Bedenken gegen die Anwendung salpetersaurer Lösungen kommt hier noch die Unbequemlichkeit des Auswaschens und, wenn man die im Elektrolyten verbleibenden positiveren Metalle bestimmen will, das Erfordernis, nach erfolgter Kupferabscheidung große Lösungsmengen einzudampfen und den Rückstand von der für weitere Metallbestimmungen meist sehr störenden Salpetersäure zu befreien.

Deshalb erscheint es zweckmäßiger, die elektrolytische Kupferbestimmung in schwefelsaurer Lösung auszuführen. Man löst das zu analysierende Metall in Salpetersäure, dampft ab, vertreibt die Salpetersäure durch Erhitzen mit einem kleinen Überschuß an konzentrierter Schwefelsäure¹⁾, löst in Wasser, so daß die Lösung nicht mehr als 0,3 g Cu enthalten, und elektrolysiert 100 ccm nach Zugabe von 10 bis 25 ccm 2*n*-H₂SO₄ mit Hilfe einer Winklerschen Drahtnetz-Kathode, indem man einen Bleisammler durch das Bad kurz schließt. Unter diesen Bedingungen ist das Auftreten schwammigen Kupfers völlig ausgeschlossen, die Fällung von 0,2 bis 0,3 g Cu erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht oder aber bei etwa 70° in 1 bis 1¼ Stunden. Nach Schluß der Kupferabscheidung braucht man dann nur die Kathode nach Stromunterbrechung aus der Lösung herauszuheben und abzuspülen, ohne eine Wiederauflösung von Kupfer vornehmen zu müssen.

Die Spannung des Akkumulators, 2,0 Volt, ist ausreichend zur Kupferabscheidung aus schwefelsaurer Lösung, da die Zersetzungsspannung normaler Kupferlösungen etwa 1,4 Volt beträgt, sie ist aber nicht genügend, um die meist mit dem Kupfer auftretenden positiveren Metalle, wie Ni, Co, Fe, Cd, Zn, abzuscheiden, für deren normale Sulfatlösungen sich Zersetzungsspannungen von mehr als 2 Volt ergaben. Es ist also die elektrolytische Fällung des Kupfers mit einem Akkumulator nicht nur die einfachste und sicherste Bestimmung dieses Metalls, sondern sie bedeutet zugleich auch eine sehr genaue Trennung des Kupfers von den positiven Metallen.

Diese Art der Bestimmung des Kupfers ist auch durchführbar bei Gegenwart großer Mengen von Salpetersäure, ferner aber auch in ammoniakalischer Lösung. Setzt man der Lösung von 0,2 bis 0,3 g Cu in 100 ccm 2 g Ammonsulfat und 10 ccm Ammoniak vom spezifischen Gewicht 0,91 hinzu, so ist ohne weitere Maßnahmen nach 4 Stunden das Kupfer mittels eines Bleisammlers gefällt. Der bei den gewöhnlichen, mit größerer Stromstärke arbeitenden Verfahren hier zur Gewinnung von KupfERNIEDERSCHLÄGEN erforderliche Zusatz von Ammonnitrat²⁾ ist dann überflüssig.

In ammoniakalischer Lösung gelingt auch leicht die elektrolytische Trennung des Kupfers vom Arsen³⁾. Es ist dazu erforderlich, daß Ni oder Co abwesend

¹⁾ Will man das Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur abscheiden und sind nicht auch andere elektroanalytisch zu bestimmende Metalle zugegen, so kann das Abrauchen mit Schwefelsäure unterbleiben.

²⁾ F. OETTEL, Chem. Ztg. 18, 879 (1894).

³⁾ G. P. DROSSBACH, Chem. Ztg. 16, 819 (1892); H. FREUDENBERG a. a. O. S. 117; MUCKEL, Amer. Chem. Journ. 15, 195.

sind, und daß das Arsen in seiner fünfwertigen Form in der Lösung vorliegt, welche zunächst durch Oxydation mittels Salpetersäure herzustellen ist, worauf ein Überschuß an dieser mit etwas Schwefelsäure abgeraucht wird. Man löst in Wasser, neutralisiert mit Ammoniak und fügt der Lösung weiter die oben genannten Bestandteile hinzu. Die Trennung gelingt mit Hilfe eines Akkumulators, wenn die Konzentration des Arsens 0,2 g As in 100 ccm oder weniger beträgt. In der Lösung ist das Kupri-Ion im Gleichgewicht $[Cu(NH_3)_4]^{+2} \rightleftharpoons Cu^{+2} + 4NH_3$ vorhanden, welches genügend große Cu^{+2} -Konzentrationen zuläßt, um quantitative Kupferabscheidung bei 2,0 Volt Spannung zu erlauben, zumal hier die Alkalität der Lösung ein verhältnismäßig niedriges Anodenpotential, also ein entsprechend hohes Kathodenpotential gestattet. Die Abscheidung von Arsen bei diesem Verfahren deshalb nicht ein, weil es wesentlich als Anion AsO_4^{3-} vorhanden ist, welches mit so kleinen Mengen Arsenion im Gleichgewicht ist, zu deren Abscheidung, falls die Gesamtkonzentration der AsO_4^{3-} nicht allzu hoch ist, das bei der benutzten Spannung herrschende Kathodenpotential nicht ausreicht. Sind aber arsenigsaure Salze in der Lösung, so fällt, da AsO_3^{3-} sehr viel weniger komplex ist als AsO_4^{3-} , Arsen mit dem Kupfer aus und färbt dieses schwarz. In saurer Lösung gelingt diese Trennung deshalb nicht, weil hier die Arsenion zu arseniger Säure kathodisch reduziert wird, während in alkalischer Lösung die gleiche nicht stattfindet.

Von Silber läßt sich, wie oben angeführt, Kupfer in Cyankalilösung elektrolitisch trennen. In dieser befindet sich das Kuproion in dem Gleichgewicht $CuCy_2' \rightleftharpoons Cu' + 2Cy'$, welches so kleine Cu' -Konzentration zuläßt, daß dieses in einem Cyankaliüberschuß bei etwa 2,3 Volt Spannung zum Unterschied von Silber noch nicht entladen wird¹⁾. Es bedarf hierzu eines erheblich höheren Kathodenpotentials, aber auch ein solches vermöchte schließlich, wenn das zurückbleibende Cyankali gegenüber dem Kupferrest in immer größeren Überschuß gelangt, die Kupferabscheidung zu verhindern, wenn der Strom an der Anode nicht gleich Cyankali zerstört. Nur mit dessen Verschwinden schreitet, wie oben bemerkt, die Kupferabscheidung vorwärts und ist erst vollendet, wenn auch das Cyankali zerstört ist. Deshalb erfordert die Bestimmung von z. B. 0,25 g Cu in 0,5 Ampere aus cyankalischer Lösung auf einer Drahtnetzelektrode etwa 15 Stunden.

III. Quecksilber

Quecksilber wird aus seiner mit etwas Schwefelsäure angesäuerten Lösung mit 0,005 g Hg in 0,01 Amp/qcm in etwa 7 Stunden auf einem Kupfer- oder Messingdrahtnetz quantitativ und gut wägbare niedergeschlagen; es bedarf dabei der Abwesenheit von Ag oder Cu in der Lösung.

IV. Nickel und Kobalt.

Ganz allgemein verbreitet ist die Elektroanalyse bei der Bestimmung von sonst nur sehr umständlich zu ermittelnden Metalle Nickel und Kobalt. Voraussetzung ist für ihre quantitative elektrolytische Abscheidung das Fehlen von negativere Metallen, wie Cu , As , Sb , sowie von größeren Mengen von Fe , Mn , im Elektrolyten. Diese Metalle müssen gegebenenfalls durch vorausgehende analytische Arbeit entfernt sein. Auch darf die Lösung kein NO_3^- enthalten.

Nickel kann zwar (s. o.) aus anfangs neutraler Lösung, zu etwa 0,1 g in 100 ccm, mit etwa 0,5 Ampere an Winklerschen Drahtnetzelektroden über Nickel abgeschieden werden. Sehr viel schneller gelingt dies aber, und zwar ebenso auch für Kobalt, in ammoniakalischer Lösung, wenn man der neutralen Lösung dieser Metalle auf 100 ccm 25 ccm reines, von empyreumatischen Stoffen freies Ammoniak vom spezifischen Gewicht 0,91 und (zur Erhöhung der Leitfähigkeit der Lösung) 5 g Ammoniumsulfat hinzufügt und an Winklerscher Netzelektrode 1

¹⁾ Vgl. Fußnote S. 170.

Stunden mit 0,7 bis 1,0 Ampere elektrolysiert. Die Metalle fallen schön glänzend und können ohne Bedenken nach Stromunterbrechung abgespült werden. Sind die Metalle zugleich vorhanden, so werden sie zusammen niedergeschlagen, gelöst, das Kobalt als $K_3Co(NO_2)_6$ gefällt, dieses wieder gelöst und auf elektrolytisch bestimmt¹⁾.

V. Kadmium

am besten aus einer in bezug auf freie Säure höchstens doppelt-normalen Lösung bei Abwesenheit von NO_3' und von negativen Metallen mit 0,3 bis 1 Ampere in 2 bis 3 Stunden auf einer vorher versilberten oder verkupferten Netzelektrode quantitativ gefällt und kann, wie oben schon erwähnt, unter diesen Umständen auch von einem sehr großen Überschuß von Zink sehr genau getrennt werden. Das Waschen des niedergeschlagenen Kadmiums geschieht wie bei Zink (s. u.).

VI. Zink.

Voraussetzung für die quantitative Bestimmung ist Abwesenheit aller Metalle, welche negativer sind als Zink sowie Abwesenheit von NO_3' . Zink wird auf einer versilberten oder verkupferten Platindrahtnetz oder auf elektrolytisch amalgamiertem Messingdrahtnetz niedergeschlagen. Der Elektrolyt wird entweder nach aufgetragener Abstumpfung durch Zusatz von 3 g Natriumacetat auf 100 ccm während der Elektrolyse ganz schwach sauer gehalten, oder man benutzt eine alkalische Lösung, indem man 100 ccm des neutralisierten Elektrolyten mit etwa 10 ccm einer ungefähr doppelt-normalen Natronlauge versetzt. Man elektrolysiert in Anwendung Winklerscher Drahtnetzkatoden der oben angegebenen Größe mit 0,1 bis 0,5 Ampere und scheidet so 0,1 bis 0,2 g Zink in etwa 3 Stunden als ein hellgraues, dichtes Metall ab. Behufs Entfernung des Elektrolyten vom Zinkniederschlag verfährt man hier so, daß nach Beendigung der Metallabscheidung nach Stromunterbrechung die Elektroden mit dem Stativ, das sie trägt, aus dem Elektrolyten herausgehoben und rasch in ein bereitgehaltenes Becherglas in Wasser taucht werden, worauf man den Strom noch kurze Zeit einwirken läßt und ihn dann erst unterbricht. Jetzt kann das Abspülen und Trocknen des Metalles vorgenommen werden, ohne daß ein Wiederauflösen von Anteilen des niedergeschlagenen Metalles erfolgt.

Die Notwendigkeit, Kadmium und Zink nicht unmittelbar auf Platin sondern auf Silber oder Kupfer niederzuschlagen, ergibt sich daraus, daß jene Metalle auf Platin sich sehr fest legieren, wenn sie auf ihm galvanisch niedergeschlagen werden. Löst man sie dann von der Elektrode ab, so wird diese oberflächlich stark gelockert und wird schwarz, vielleicht auch hält sie Spuren von Zink oder Kadmium zurück.

VII. Antimon und Zinn.

Eine wertvolle Anwendung findet die Elektroanalyse in der sonst recht unendlichen Bestimmung des Antimons und seiner gleich schwierigen Trennung vom Zinn. Das Verfahren²⁾ beruht darauf, daß aus einer Lösung des sulfonatriumsauren Natriums Antimon als dichter, leicht wägbarer Niederschlag abgeschieden werden kann, und zwar unter bestimmten Umständen auch frei von Zinn in der Lösung vorhandenem Zinn, welches letzteres unter anderen Bedingungen, aber auch aus der Schwefelalkalilösung, vom Strome gefällt wird. Hierbei besteht die Schwierigkeit darin, daß Polysulfide, welche an der Anode entstehen, als wirkliche Depolarisatoren die quantitative Abscheidung des Antimons und Zinns an

¹⁾ H. NISSENSON, Zeitschr. Elektrochem. 9, 761 (1903).

²⁾ A. CLASSEN und M. A. v. REISS, Ber. d. d. chem. Ges. 14, 1622 (1881); A. CLASSEN, ebenda 17, 2474 (1884); A. CLASSEN und R. LUDWIG, ebenda 18, 1104 (1885); H. OST und R. KLAPPROTH, Zeitschr. angew. Chem. 1900, 827; H. NISSENSON, Zeitschr. Elektroch. 9, 760 (1903).

der Kathode verhindern, das erstere zumal dann, wenn es in fünfwertiger Gestalt wie es meistens der Fall ist, in der Lösung vorliegt. Man kann dies vermeiden, wenn man dem Elektrolyten Cyankalium¹⁾ oder — für die Zinnfällung — Natriumsulfit³⁾ hinzufügt. Ersteres bildet mit dem Polysulfidschwefel Rhodankalium: $Na_2S_{1+x} + x KCN \rightarrow Na_2S + x KCNS$, welches nicht kathodisch reduziert wird; das Sulfit dagegen gibt mit dem Polysulfid Thiosulfat, welches freilich auch leicht reduziert, aber auch anodisch oxydiert wird, jedenfalls wenig übersichtliche Verhältnisse ergeben muß.

Man löst für die Antimonbestimmung das zu analysierende Metall bzw. das im Gange einer Analyse erhaltene Antimonsulfid mit möglichst wenig Salpetersäure unter Zugabe von 1 bis 2 g Weinsäure, verdünnt etwas, neutralisiert mit Natronlauge, fügt 50 bis 80 ccm gesättigte Lösung von kristallisiertem Schwefelnatrium und die zum Farbloshalten der Lösung gerade erforderliche Cyankalimenge hinzu und elektrolysiert bei Benutzung der Schale die vorher aufgekochte Lösung bei 60 bis 70° mit 0,0017 Amp/qcm 1½ bis 2 Stunden. Auf einer Winklerschen Drahtnetzelektrode schlägt man — höchstens 0,3 g — mit 0,7 bis 0,8 Ampere in etwa 4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur auch bei Abwesenheit von Cyankali nieder. Ist Zinn zugegen, so sättigt man die zu analysierende Lösung bei 30° mit kristallisiertem Schwefelnatrium, fügt 2 bis 4 g Natriumhydrat und je nach der Dauer der Elektrolyse 5 bis 15 ccm 30prozentige Cyankalilösung hinzu und elektrolysiert bei 30° und einer Klemmenspannung von 1,0 bis 1,1 Volt (in der Schale); nach 7 Stunden ist das Antimon frei von Zinn gefällt²⁾.

Liegt Zinn ohne Antimon vor, so ist seine Bestimmung in oxalsaurer Lösung nach CLASSEN zweckmäßig. Man scheidet es dazu zunächst als Zinnsäure ab und bringt diese mit Hilfe von saurem Ammoniumoxalat wieder in Lösung, welche man dann mit $D_K = 0,015$ Amp/qcm und mit einer vorher verzinnten Kathode elektrolysiert³⁾.

Aus der vom Antimon befreiten Sulfosalzlösung des Zinns kann man dasselbe abscheiden, wenn man zunächst durch vorsichtiges Erwärmen mit Schwefelsäure das Cyankali zerstört, welches eine schwammige Zinnabscheidung bewirken würde, alsdann 30 g Ammoniumsulfat und etwas Natriumsulfit und Schwefelammonium hinzufügt und mit 0,0125 Amp/qcm bei 50 bis 60° 7 bis 8 Stunden elektrolysiert²⁾. Diese immerhin noch recht umständliche Methode der Trennung von Antimon und Zinn beruht darauf, daß die Anionen SnS_3'' und SbS_3''' bzw. SbS_4''' verschieden komplex sind, und zwar diejenigen des Antimons weniger als die des Zinns. Ein großer Überschuß von S'' in der Lösung vermindert daher im Gleichgewicht z. B. $SbS_4''' \rightleftharpoons Sb^{++++} + 4 S''$ die Sb^{++++} -Konzentration weniger als in $SnS_3'' \rightleftharpoons Sn^{++++} + 3 S''$ die Sn^{++++} -Konzentration. In gesättigter Schwefelnatriumlösung liegen die zur Abscheidung der letzten Antimon- und der ersten Zinnmengen erforderlichen Potentiale genügend weit auseinander, um eine Trennung zu ermöglichen²⁾. Die Zinnabscheidung wäre hier aber zu stark erschwert, um quantitativ zu verlaufen. Soll dies geschehen, so fügt man Ammoniumsalze zum Elektrolyten hinzu, da das gelöste Ammoniumsulfid wegen Hydrolyse sehr viel weniger S'' enthält als das Schwefelnatrium, Anwesenheit von NH_4 in der Lösung also Verminderung der S'' -Konzentration und damit Erleichterung der Zinnabscheidung bewirken muß.

VIII. Blei.

Zum Unterschiede von den bisher erwähnten Metallen wird das Blei elektroanalytisch in der Weise bestimmt, daß es als Superoxyd auf der Anode nieder-

¹⁾ A. HOLLARD, Bull. Soc. Chim. [3] 29, 262 (1903); A. FISCHER, Zeitschr. anorg. Ch. 42, 263 (1904).

²⁾ A. FISCHER a. a. O.

³⁾ H. NISSENSON, Zeitschr. Elektroch. 9, 760 (1903).

lagen wird¹⁾. Obgleich also dieses Verfahren streng genommen nicht in das Gebiet des kathodischen Verhaltens der Metalle gehört, soll es der Vollständigkeit halber doch in diesem Zusammenhange erwähnt werden. Man benutzt zur elektrolytischen Bleibestimmung zweckmäßig eine salpetersaure Lösung, welche etwa 1 g freie Salpetersäure in 100 ccm enthält. Aus dieser scheidet sich an der Kathode kein Blei mehr ab, dagegen schlägt der Strom das Blei quantitativ als Bleisuperoxyd auf der Anode nieder. Während kleine Mengen desselben sich leicht auf einem Platindraht ganz fest absetzen, benutzt man bei größerem Gehalt des Elektrolyten als Anode eine „mattierte“, d. h. auf ihrer Innenseite rauh gemachte, Platinschale, und elektrolysiert mit einer Stromdichte von 0,5 Amp/qcm, welche die Bestimmung bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 2½ Stunden, bei 50 bis 60° in etwa 1 Stunde zu vollenden gestattet. Als gleichmäßiger schwarzbrauner Niederschlag abgeschiedene Superoxyd wird der Strom gewaschen und dann bei 180° bis 190° getrocknet.

Die Entstehung des Bleisuperoxyds ist darauf zurückzuführen, daß der Strom an der Anode vierwertige Blei-Ionen erzeugt, und das in der Lösung so entstandene Plumbinitrat hydrolytisch in Superoxyd und freie Salpetersäure gespalten wird: $(\text{NO}_3)_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PbO}_2 + 4 \text{HNO}_3$. Die angegebene Salpetersäurekonzentration hält nur verschwindende Spuren des Plumbinitrats in Lösung; bei erheblich höherem Gehalt des Elektrolyten an freier Säure können aber merkliche Mengen an Blei in der Lösung bleiben.

Da aus salpetersaurer Lösung auch Kupfer quantitativ abgeschieden wird, erlaubt dieses Verfahren der Bleibestimmung auch eine Trennung des Bleis vom Kupfer, welches quantitativ an der Kathode abgeschieden wird, während gleichzeitig das Blei anodisch sich niederschlägt. Sind auch elektropositivere Metalle anwesend, so bleiben diese in Lösung, und die Elektrolyse bewirkt dann gleichzeitig eine doppelte Trennung. Wenn man schwach bleihaltige Metalle, z. B. Messing, zur Elektroanalyse in Sulfatlösung überführt, kann der in der Lösung aufgeschwemmte geringe Niederschlag von Bleisulfat ohne weiteres zur Bestimmung des Bleis als Superoxyd dienen. Legt man die Pole eines Akkumulators an die Klemmen des Bades an, so ist alles Blei des Bleisulfats als Superoxyd an der Anode abgeschieden, wenn das in der Lösung vorhandene Kupfer auf der Kathode niedergeschlagen ist.

2. Galvanostegie und Galvanoplastik.²⁾

a) Allgemeines.

Die am längsten ausgeübte technische Anwendung elektrochemischer Arbeitsweisen beruht auf der Tatsache, daß Metalle vom Strome so auf einer leitenden Unterlage niedergeschlagen werden können, daß sie einerseits diese als gleichmäßiger glatter Überzug bedecken, andererseits sich dabei der Oberflächenform auf das vollkommenste anschmiegen. Die Arbeitsweise, welche sich des letzteren Umstandes bedient, um Metalle an ihrer Oberfläche mit anderen Metallen fest zu überziehen, welche günstigere chemische, optische oder mechanische Eigenschaften besitzen als die Unterlage, bezeichnet man als Galvanostegie. schlägt man dagegen ein Metall auf einer Unterlage locker nieder, um es von

¹⁾ In analoger Weise kann auch Mangan elektroanalytisch als Dioxyd bestimmt werden, z. B. C. ENGELS, Zeitschr. Elektroch. 2, 416 (1895) und 3, 306 (1896) und J. KÖSTER, ebenda 10, 553 (1904), doch dürfte diese Arbeitsweise gegenüber der gewichts- oder maßanalytischen Bestimmung des Mangans, z. B. mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd, keine Vorzüge bieten.

²⁾ G. LANGBEIN, Handbuch d. elektrolytischen (galvanischen) Metallniederschläge. 5. Aufl. 1903, Leipzig, bei J. KLINKHARDT. G. LANGBEIN u. A. FRIESSNER, Galvanoplastik und Galvanostegie. 4. Aufl. 1904, Leipzig bei J. J. WEBER. W. PFANNHAUSER sen. u. jun., Elektroplattierung, Galvanoplastik, Metallpolie, 4. Aufl., 1900, Wien bei SPIELHAGEN und SCHURICH; H. STOCKMANN, Handbuch der Galvanostegie und Galvanoplastik, 1899, bei W. KNAPP in Halle.

dieser wieder abzuheben und so ein getreues, negatives Abbild von ihr zu erhalten, so nennt man das Verfahren ein der Galvanoplastik angehörendes.

Nachdem BRIGNATELLI schon 1805 die galvanische Vergoldung mittels Elektrolyse beobachtet hatte, begannen um 1840 ELKINGTON und WRIGHT in England, CHRISTOPHLE in Paris, WERNER SIEMENS¹⁾ in Deutschland der galvanischen Versilberung und Vergoldung technische Bedeutung zu verschaffen, die aber eine sehr erhebliche wurde, als die Batterien, mit denen zunächst gearbeitet wurde, der Dynamomaschine Platz machten. Heute sind galvanische Versilberung und Vergoldung unentbehrliche, in größtem Maßstabe betriebene Arbeitsweisen des metallurgischen Kunstgewerbes; die letztere hat die alte Feuervergoldung völlig verdrängt, daß sie heute kaum jemand in den Kulturländern mehr tech-

ausübt. Hierzu kam, daß in Amerika technisch gebildet, in den 70er Jahren die schon 1842 von BÖHNKE in Frankfurt ertundene galvanische Vernickelung, welcher sich neuerdings auch die galvanische Verzinkung als eine im größten Maßstabe betriebene Arbeitsweise geschlossen hat. Neben diesen großen Fabrikanlagen, welche alle diese Verfahren gemeinsam betreiben, stehen sehr viele kleine Anlagen, welche nur die eine oder andere galvanische Operation handwerksmäßig führen.

Die Galvanoplastik wurde von JAKOBY in Petersburg entdeckt, als er sah, daß das im Daniell-Element dem Kupferpol sich anschlagende Kupfer auf das treueste allen Unebenheiten der Elektrode sich anschmiegt. Im Jahre 1838 legte er

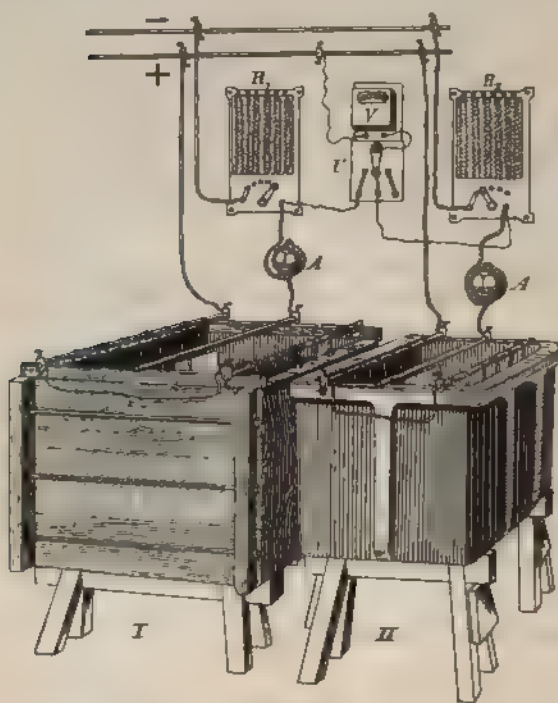


Fig. 68.

Petersburger Akademie die ersten galvanischen Nachbildungen von Medaillen. Seine Entdeckung wurde bald vervollkommen, als 1840 MURRAY fand, daß durch Graphitüberzüge jeden nichtleitenden Gegenstand mit einer leichten galvanisch mit Metall zu bekleidenden Oberfläche versehen kann, und als Wachs und Guttapercha diese Materialien wurden, mit denen man die Matrizen für die Galvanos meistens fertigte. In dieser Form hat sich die Galvanoplastik zu einem außerordentlich wichtigen Zweige aller Vervielfältigungstechnik und graphischen Kunstgewerbes entwickelt.

Die allgemeine Arbeitsweise in Galvanostegie und Galvanoplastik besteht darin, daß die mit einem Metall zu überziehenden Gegenstände als Kathoden in eine Lösung dieses Metalles und gegenüber von möglichst reinen Anoden aus eben diesem Metalle eingehängt werden. Man arbeitet also mit löslichen Anoden, welche eben so viel Metall der Lösung zuführen, als der Strom ihr an der Kathode entzieht, so

¹⁾ W. SIEMENS Lebenserinnerungen S. 25 u. ff.

etisch wenigstens, das Bad unverändert bleibt. Für die Aufnahme des Elektroden benutzt man allgemein rechteckige Wannen aus glasiertem Steingut oder mit Blei ausgeschlagene Holzwannen. Auf ihrem oberen Rande besitzen Vertiefungen, in welche quer über das Bad mehrere parallele starke Kupferbleche gelegt sind. Diese werden abwechselnd mit dem negativen bzw. positiven Pol der Stromquelle verbunden und dienen zum Anhängen der galvanisch mit Nickel zu überziehenden Gegenstände bzw. der Anodenbleche. Sind mehrere Bäder vorhanden, so werden sie stets parallel geschaltet (Fig. 66), da anderenfalls bei Hintereinanderschaltung, der Betrieb eines Bades nicht unabhängig von den anderen betrieben würde, die Ausschaltung eines Bades auch diejenige anderer Bäder im Gefolge hätte, was oft unerwünscht oder sogar schädlich ist. Die anzuwendenden Dynamomaschinen dürfen also für keine wesentlich höhere Spannung eingerichtet sein, als der Klemmenspannung eines Bades entspricht, welche bei Benutzung verschiedenartiger Bäder und der gleichen Stromquelle, der gleichen Klemmenspannung, welche eines derselben erfordert, und welche nicht über 3,5 Volt, vielfach darunter, liegt.

Im übrigen weisen, den verschiedenen Zwecken entsprechend, die Arbeitsverfahren in Galvanostegie und Galvanoplastik mancherlei Unterschiede auf.

b) Galvanostegie.¹⁾

Bei der Galvanostegie wird, wie schon erwähnt, der Zweck verfolgt, einen Metallgegenstand mit einem anderen Metall in gleichmäßiger, glatter, fest haftender Schicht zu überziehen. Hierzu muß einerseits der zu behandelnde Metallgegenstand, andererseits die Natur des Elektrolyten und der Verlauf der Elektrolyse bestimmten Bedingungen genügen.

Der galvanisch zu umkleidende Metallgegenstand muß zunächst eine möglichst glatte, rein metallische Oberfläche besitzen. Von Haus aus ist das niemals der Fall, sondern von den Operationen her, welche bei seiner Formung angewendet werden, hat jeder Metallgegenstand Rauigkeiten, oft auch eine Oxydschicht auf seiner Oberfläche. Zu deren Entfernung werden mechanische und chemische Mittel angewendet. Die ersteren bestehen darin, daß man die Gegenstände mit Bürsten reinigt, oder sie einem Sandstrahlgebläse aussetzt, oder sie, wenn es sich um Bleche handelt, poliert. Bei allen diesen Behandlungen bekommen die gereinigten Metallgegenstände, und sei es schließlich nur durch Berührung mit den Händen, fettige Überzüge, welche durch Waschen mit Alkalilauge, Soda- oder mit Kalkbrei, unter Umständen auch mit Benzin, auf das sorgfältigste entfernt werden müssen, soll später ein gleichmäßiger, festhaftender Metallüberzug erhalten werden. Gegenstände aus Kupfer, Bronze oder Messing erhalten ihre Reinigung auf chemischem Wege, indem sie zunächst entfettet und dann gebeizt werden. Letzteres geschieht durch kurzes Eintauchen in eine sogenannte Vorbrenne (10prozentige, 0,5% Kochsalz enthaltende Salpetersäure, welcher 1% Ruß zugesetzt wird, um salpetrige Säure zu erzeugen) und darauf folgendes Eintauchen in sogenannte Gelbbrenne, d. h. eine Mischung von 100 Teilen konzentrierter Salpetersäure, 75 Teilen 62prozentiger Salpetersäure und 1 Teil Kochsalz. Man entfernt nach geschiederer kurzer Einwirkung die Säure sehr gründlich ab und hängt die noch feuchten Waren sofort in die Bäder ein.

Hierbei ist Sorge zu tragen, daß die Waren auch alsbald unter Strom kommen, da ein irgend längeres stromloses Verweilen in den Bädern häufig die Waren durch die Einwirkung des Wassers mit einer ganz dünnen Oxydhaut umkleidet, welche dem Anhaften des später niederschlagenden Metalles hinderlich ist. Bei sehr unedlem Metall, wie z. B. Aluminium, tritt diese Erscheinung auch

¹⁾ E. JORDIS, Die Elektrolyse wässriger Metallsalzlösungen, 1901, Halle bei W. KNAPP.

bei aller Vorsicht so leicht ein, daß solche Metalle für galvanisches Überziehen mit anderen Metallen sehr wenig geeignet sind.¹⁾ In diesen Dingen liegt der Grund, daß man es z. B. bei der Vernickelung durchaus vermeiden muß, während der Erzeugung eines galvanischen Metallniederschlags den Strom zu unterbrechen: die nach der Unterbrechung abgeschiedenen Metallteile haften nur schlecht oder gar nicht auf dem vorher erzeugten Metallüberzuge.

Sind alle hier beschriebenen Vorsichtsmaßregeln auch sorgfältig innegehalten, so sind damit doch noch nicht alle Bedingungen für die Erzielung guter galvanischer Metallniederschläge erschöpft. Das gegenseitige Verhalten der Metalle bedingt noch mancherlei Rücksichtnahme.

Wird eine aus einem positiveren Metall M_1 bestehende Elektrode in die Lösung eines negativeren Metalles M_2 getaucht, so schlägt sich dieses, wie oben (S. 118) sahen, auf jenem nieder. Man benutzt diese Tatsache zum sogenannten Galvanisieren durch Eintauchen, indem man ein unedleres Metall in die Lösung eines edleren taucht oder mit einem wässrigen Brei eines Salzes des letzteren verreibt, und so einen dünnen Überzug dieses Metalles auf dem unedleren erzeugt. So einfach diese Vorgänge auf den ersten Blick erscheinen, so verlaufen sie doch oft nicht ohne erhebliche Komplikationen. Denn bei der Ausfällung eines Metalles durch ein anderes muß, wie oben (S. 237) ausgeführt, der entstehende Metallniederschlag stets auch gewisse Mengen des fällenden Metalles enthalten, um auch mit den von diesem in die Lösung gehenden Ionen im Gleichgewicht zu bleiben. Oft genügen äußerst kleine in M_2 vorhandene Spuren von M_1 , um in der Gleichung

$$\frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{P_1}{p_1} = \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{P_2}{p_2}$$

dem Werte von P_1 zu entsprechen; dann verläuft die Erscheinung in der gedachten einfachen Weise.

Es ist nun eine wichtige Eigenschaft der Metalle, daß sie nicht nur bei Schmelzfluß, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur sich miteinander legieren können. Gold und Blei z. B. vereinigen sich unter gegenseitiger Durchdringung ebenso wie Eisen und Nickel schon bei Berührung unter gelindem Druck zu einer das innigste miteinander, und bei dauerndem Druck kann nach ROBERTS-AUSTIN Gold durch ein dickes Bleistück allmählich hindurchdiffundieren²⁾; ein dünn mit Kupfer überzogenes Zinkstück wird nach einiger Zeit wieder weiß, indem das Kupfer in das Innere des Zinks dringt; ein zunächst verkupfertes und dann damit mit grauem Zink überzogenes Platindrahtnetz nimmt bei 180° in kurzer Zeit die Farbe des Messings an.

Nun bilden aber (vgl. S. 209) viele Metalle untereinander Verbindungen in denen das positivere Metall eine sehr viel geringere Lösungsspannung besitzt als im reinen Zustande. Solche Verbindungen können, wie oben schon erwähnt (S. 196 u. ff.), auch bei der elektrolytischen Abscheidung der Metalle an der Kathode entstehen, und treten auch, wie F. MYLIUS und O. FROMM³⁾ gezeigt haben, bei der Fällung eines Metalles durch ein anderes aus wässriger Lösung auf, unter Umständen sogar in reiner, krystalliner Form. Bilden aber zwei Metalle solche Verbindungen, so wird obiger Gleichung nicht durch Spuren von M_1 genügt, sondern es können sehr erhebliche Mengen des fällenden Metalles im niedergeschlagenen Metall in Gestalt solcher Metallverbindungen vorhanden sein, bis ihr Lösungsdruck den Wert von P_1 in obiger Gleichung erreicht

¹⁾ Vorschläge, diesem Übelstand abzuhelpfen, D. R. P. 65839, 72773. Vgl. ferner CHR. GÖTTSCHEW, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1824 (1894); CH. BURGESS u. C. HAMBUECHEN, Electroch. Ind. 2, 85 (1896).

²⁾ Proc. Roy. Soc. 1896, 283.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 27, 633 (1894).

es tritt namentlich dann stark ein, wenn das niedergeschlagene Metall in feiner Verteilung abgeschieden wird. Tatsächlich überzieht sehr oft, wenn Verbindungen von Metalle untereinander entstehen, der aus den Lösungen einfacher Salze bestehende Metallniederschlag das fällende Metall nicht gleichförmig, wie es beim Auftreten von Verbindungen, z. B. beim Eintauchen von Eisen in Kupfernitrat, geschieht, sondern erscheint als lockeres Pulver.

In Fällen, in denen dies eintritt, wie z. B. beim Eintauchen von Zink, Kadmium, Zinn in die Lösungen einfacher Salze von Kupfer oder Silber, können letztere auch nicht galvanisch auf ersteren festhaftend niedergeschlagen werden. Es besteht nun die Tatsache, daß man auch in solchen Fällen zum Ziel kommen kann, wenn man statt der einfachen Salze von M_1 und M_2 Komplexsalze von ihnen benutzt. So überzieht sich Zink in Lösungen von Kaliumkuprocyanid oder von Kaliumkupfertartrat von selbst mit glattem, rotem Kupfer und kann daher hier auch gut galvanisch verkupfert werden.

Die Möglichkeit der Entstehung von Legierungen bei gewöhnlicher Temperatur bringt es nun andererseits mit sich, daß ein auf einem Metall galvanisch abgeschiedenes zweites Metall sich schon bei der Abscheidung mit jenem legieren kann. Das Eintreten solcher Legierung ist nun offenbar die Vorbedingung für das Festhaften galvanischer Niederschläge auf ihrer Unterlage²⁾. Sie tritt keineswegs immer ein, z. B. haftet ein Nickelniederschlag schlecht auf Zink, Zinn oder Blei. Ein Metall aber, welches ein sehr ausgeprägtes Bestreben hat, sich mit anderen Metallen zu legieren, ist das Kupfer; es wird daher die genannte Schwierigkeit dadurch beseitigt, daß man das mit Nickel zu überziehende Metallstück zunächst galvanisch verkupfert oder vermessingt, natürlich dem oben Gesagten gemäß aus geeigneten Komplexsalzlösungen. Dieser Niederschlag haftet nun fest und hält dann auch das nachher auf ihm niedergeschlagene Nickel in fester Verbindung mit der Grundlage. Auch in anderen Fällen, z. B. bei der Versilberung oder Vergoldung, macht man stets von dieser günstigen Eigenschaft des Kupfers Gebrauch.

Da die galvanischen Metallniederschläge glatt und dicht sein sollen, so darf man als Elektrolyten nur bei wenigen Metallen die Lösungen einfacher Salze benutzen, da diese zumeist einen zu grob kristallinen Beschlag geben, und muß zu Komplexsalzlösungen greifen. Als solche werden fast ausschließlich die Doppelcyanide technisch benutzt.

Um rasch zu arbeiten, wendet man tunlichst nicht zu niedrige Stromdichten an; diese sind aber mit Rücksicht auf die Schönheit des Metallniederschlages nicht beliebig zu steigern, sondern an bestimmte, durch Erfahrung festgestellte Grenzen gebunden. Da oft die Waren eine sehr unregelmäßige Gestalt haben, ist es nicht möglich, die an der Kathode herrschende Stromdichte zu bestimmen; man bezieht diese daher auf den Badquerschnitt oder auch auf die wirksame Fläche neuer Anoden. Die galvanisch zu überziehenden Gegenstände bringt man unter guter Ausnutzung des Badquerschnittes möglichst symmetrisch zwischen

¹⁾ Unter Umständen kann die Legierungsbildung zu Erscheinungen führen, welche den aus der Spannungsreihe zu ziehenden Folgerungen scheinbar zuwiderlaufen. So wird z. B. nicht nur Gold aus verdünnt salzsaurer Lösung durch Kadmium in Gestalt von $AuCd_3$ gefällt, sondern Gold überzieht sich auch in Kadmiumsulfatlösung mit Kadmium, da sich alsbald $AuCd_3$ bildet und hierin das Kadmium einen sehr kleinen Lösungsdruck besitzt. Man befördert den Vorgang dadurch, daß man das Goldblech mit Kadmiumdraht umwickelt, welcher das in Lösung gehende Gold alsbald wieder auf sich niederschlägt, und daß man die Lösung 100° warm hält, damit die Diffusion des Cd bzw. $AuCd_3$ von der Oberfläche in das Innere des Goldes tunlichst beschleunigt wird. Ganz ähnlich verhalten sich Kupfer und Kadmium (F. M. RAOULT, Compt. rend. 76, 156 [1873]). Auch Zink fällt aus cyankalischer Lösung nicht nur Kupfer aus, sondern auch dieses überzieht sich in cyankalischer Zinklösung mit Zink, ja sogar in 100° warmer starker Zinksulfatlösung geschieht dies auf einem mit Zinkdraht umwickelten Kupferblech.

²⁾ Vgl. F. HABER, Grundriß der technischen Elektrochemie (R. OLDENBURG, München und Leipzig 1898) S. 280. F. KAHLENBERG, Electroch. Ind. 1, 201 (1903).

zwei Anoden, mit ihren breitesten Seiten diesen zugewandt. Als Anoden dienen dicke, sehr reine Metallbleche von solcher Struktur, daß sie sich recht gleichförmig auflösen; um größere Hohlgefäße auch innen mit Metall zu überziehen taucht man in sie eine stabförmige, bewegliche Hilfsanode ein.

Die Dicke des Metallniederschlags, welcher an hervorragenden Teilen des zu überziehenden Gegenstandes starker, an tiefliegenden schwächer ausfällt, wechselt je nach dem Gebrauche des betreffenden Gegenstandes in weiten Grenzen, von wenigen tausendstel Millimetern starker Vernickelung billiger Spielzeuge bis zu 0,2 mm starker Versilberung von Eßbestecken, und demnach wechselt auch die Zeit, während welcher die Gegenstände im Bade verweilen. Das Gewicht niedergeschlagenen Edelmetalles findet man aus der nach Stromstärke und Elektrolysedauer sich ergebenden aufgewandten Strommenge. Ganz genau abgrenzen kann man es mit Hilfe der sogenannten metallometrischen Wage, wie sie namentlich durch ROSELEUX eingeführt ist. An Stelle der einen Schale sind an ihrem Wagebalken die Kathoden aufgehängt, auf der anderen Schale befindet sich das Gewicht, bis zu welchem man die Kathode zunehmen lassen will. Ist dies erreicht, so sinkt die Kathode herab und unterbricht zugleich den elektrolysierenden Strom.

Die fertig behandelten Waren werden nun aus dem Bade entfernt, abgespült, in heißes Wasser eingetaucht und dann mit warmen trockenen Sägen abgerieben, welche ihnen alle Feuchtigkeit entziehen.

Die galvanischen Niederschläge haben nun oft noch nicht das Aussehen, welches man wünscht: sie erscheinen, wie z. B. die Versilberung oder mancher Vernickelung, matt statt glänzend und bedürfen daher schließlich noch der Politur.

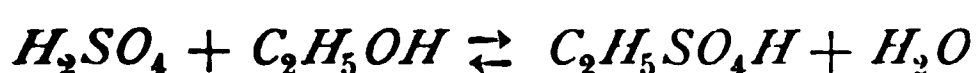
Besondere Erwähnung verdient noch die Arbeitsweise, welche man zur Galvanisierung kleiner Massenartikel, z. B. von Nageln, Schrauben und ähnlichen anwendet. Sie werden zunächst zur Vorbereitung in einer rotierenden Trommel mit Sand geschleuert und dann ebenfalls in einer rotierenden Trommel galvanisiert. Diese hat eine durchlochte Außenwand aus nicht leitendem Material, welche an ihrer Innenseite eine Anzahl der Achse der Trommel parallel angebracht und untereinander leitend verbundener und mittels eines Schleifkontaktes in Verbindung mit der Stromquelle stehender Kupferleisten trägt; zwischen diesen befindet sich die Ware. Die Anode umgibt die Achse.

Betreffs der Eigenschaften der galvanischen Niederschläge darf man nicht vergessen, daß es sich bei ihrer Entstehung um Aneinanderlagerung von Kriställchen handelt. Sind diese hierbei auch stets von großer Feinheit, so kann es doch niemals ausbleiben, daß der Metallniederschlag eine gewisse Porosität besitzt, die man durch Verstärkung des Niederschlages wohl vermindern, kaum aber ganz aufheben kann. Gelangt nun ein galvanisch mit fremdem Metall überzogenes Metallstück in Berührung mit irgend einer wässerigen Flüssigkeit, so dringt diese in die Poren ein, es bildet sich zwischen Beschlag und Grundmetall ein galvanisches Element, in welchem das positivere Metall allmählich sich auflöst oder oxydiert. Insofern sich dieser Angriff zunächst nur an wenigen kleinen Stellen (bei dickeren galvanischen Überzügen wohl nur an Stellen, wo dies mechanisch verletzt wurden) betätigt, während die Hauptfläche des galvanisierten Metalles der zerstörenden Lösung noch ferngehalten wird, wirkt ein galvanischer Überzug eines edleren Metalles schützend auf ein unedleres. Allmählich treibt die durch den erfolgten Angriff die Porosität da, wo sie Flüssigkeit bis zu dem Grundmetall durchließ, immer starker, und schließlich kann der galvanische Überzug nach weitgehender Bloßlegung des Grundmetalles das Gegenteil einer schützenden Wirkung ausüben; nur wenn der galvanische Überzug positiver ist als das überzogene Metall, z. B. bei verzinktem Eisen, wird auch dann dessen Oxydation verhindert, dafür aber oxydiert sich das überziehende Metall verhältnismäßig lebhaft. Von der Dicke und Gleichmäßigkeit eines galvanisch niedergeschlagenen negativeren Metalles wie von der Stärke des chemischen Angriffs

von Anfang an vorhandenen Poren wird es abhängen, wie lange der galvanische Überzug seinen chemischen Schutz betätigt. Da die Lebensdauer der galvanisch überzogenen Gegenstände immer eine beschränkte ist, kann der ihnen Schutz gegen die schwachen chemischen Einflüsse der Atmosphäre ein wichtigerer sein. Dagegen vermeidet man zweckmäßig überhaupt, durch galvanische Niederschläge Metalle vor stärkeren chemischen Angriffen zu schützen. Es hat sich gezeigt, daß man heiße konzentrierte Schwefelsäure, welche Gold angreift als Platin, doch nicht in galvanisch vergoldeten Konzentrationsbädern eindampfen darf; eine solche Vergoldung steigert nur den Angriff der Schwefelsäure, während ein aufgewalzter und daher völlig dichter Goldüberzug seiner Stärke den gewünschten Schutz gibt.

I. Vernickelung.¹⁾

Da das Nickel ein sehr hartes und politurfähiges Metall von silberähnlicher Farbe ist und den atmosphärischen Einflüssen gut widersteht, andererseits sehr leicht erhalten wird, so benutzt man die galvanische Vernickelung sehr viel, um Eisen- oder Zinkwaren dauernd eine schöne glatte, Zinn- (Weißblech-), Blei- oder Britanniawaren eine blanke und harte Oberfläche zu erteilen, nachdem man zumeist (außer bei Eisen und Stahl) eine vorhergehende Verkupferung oder Vermessingung vorgenommen hat. Das Nickel löst sich aus seiner durch etwas Zitronensäure oder Borsäure ganz schwach gehaltenen Sulfatlösung bei einer Stromdichte von zweckmäßig 0,003 bis 0,005 Amp/qcm als schön heller Beschlag ab. Ein sehr geeignetes Nickelbad stellt man, wenn man einerseits 50 g kristallisiertes Nickelsulfat zu 0,5 Liter Wasser und andererseits 20 g Zitronensäure in Wasser löst, mit Natronlauge so weit versetzt, daß blaues Lackmuspapier noch eben rot wird, auf 0,5 Liter verdünnt und zur ersten Lösung hinzufügt. Das Bad beansprucht etwa 3 Volt Spannung. Ist die Lösung zu schwach sauer (daß sie Lackmuspapier nicht deutet), so wird der Nickelniederschlag unansehnlich dunkel, ist sie zu stark (daß sie Kongopapier blau färbt), so erhält er in sehr erhöhtem Maße die Neigung aufzureißen und sich von der Unterlage abzurollen. Diese Neigung zum Zerkleinern besitzt freilich das aus kalter Sulfatlösung niedergeschlagene Nickel auch, wenn es unter normalen Verhältnissen aber erst, wenn seine Dicke 0,1 mm überschritten hat. Man kann daher stärkere Vernickelungen nach dem oben beschriebenen Verfahren nicht erreichen, gelangt aber hierzu, wenn man 70 bis 90° heiße neutrale oder schwach saure Nickelsulfatlösungen benutzt. Wendet man diese außerdem erheblich konzentrierter an als das erste Nickelbad, so daß sie 150 bis 350 g Nickelsulfat im Liter und daneben verhältnismäßig noch Natriumsulfat enthalten, so kann man auch mit sehr viel kleiner Stromdichte als dort, nämlich mit 0,02 bis 0,08 Amp/qcm zumal bei starker Bewegung des Elektrolyten, z. B. 1 mm starke, schön glatte Nickelniederschläge in verhältnismäßig kurzer Zeit erhalten. Bei gewöhnlicher Temperatur kann man etwa ähnlich stark vernickeln, durch Benutzung einer Lösung von schwefelsaurem Nickel²⁾. Das Bad bereitet man, indem man 50 g konzentrierte Schwefelsäure und 25 g Alkohol einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei das Gleichgewicht



hergestellt. Die erkaltete Flüssigkeit wird dann unter möglichstem Vermeiden

¹⁾ Über Einrichtung größerer Vernickelungsanlagen s. W. PFANNHAUSER, Metallurgie 1. 316

²⁾ F. FOERSTER, Zeitschr. Elektroch. 4. 160 (1897).

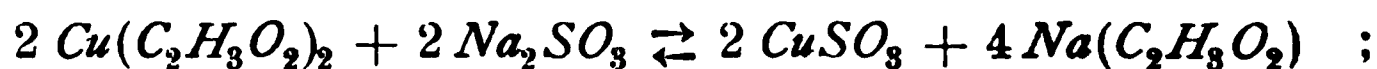
G. LANGEIN, D. R. P. 134736 (1901).

einer Erwärmung mit Wasser verdünnt; drei Viertel von ihr werden mit Nickelhydrat oder -karbonat und ein Viertel mit Magnesia neutralisiert bis ein Tropfen auf Kongopapier noch eben einen blauen Ring gibt, und dann das Bad zu 1 Liter aufgefüllt. Das Bad arbeitet gut bei Stromdichten von 0,002 bis 0,003 Amp/qcm, allerdings mit verhältnismäßig niedriger Stromausbeute. Grund dieser Erscheinungen, wie überhaupt der des Abblätterns des Nickels, ist noch nicht sicher erkannt¹⁾.

Da bei der Vernickelung an der Kathode stets eine geringe Wasserstoffentwicklung stattfindet, so daß die Stromausbeute an Nickel nicht unerheblich unter der theoretischen liegt, so würde der Elektrolyt allmählich seine Sauerungsreaktion verlieren. Er muß daher durch geeignete Vorkehrungen bei richtiger Säuerung erhalten werden. Am einfachsten hilft hierzu das Verhalten von Nickelanoden. Diese gehen nämlich meist so langsam in Lösung, daß man ihnen das Potential bis zu einem für geringe Sauerstoffentwicklung, also für die Bildung freier Säure geeigneten Werte ansteigt²⁾. Dieses, die verhältnismäßig hohe Badspannung bei der Vernickelung verursachende Verhalten der Anoden, ist verschieden je nach ihrer mechanischen Beschaffenheit (vgl. S. 207), insofern gewalzte Anoden sich viel langsamer lösen als gegossene, nicht zu schnell gekühlte Anoden. Indem man nun eine gewisse Anzahl von Anoden anwendet und zwar teils gewalzte, teils gegossene, kann man deren Mengenverhältnis treffen, daß die sich lösende Nickelmenge genau der niedergeschlagenen entspricht, also auch die H^+ -Konzentration des Bades konstant bleibt. Natürlich kann man die letztere auch unmittelbar durch vorsichtigen Säurezusatz erforderlich falls regeln. Die Lösungsgeschwindigkeit des Nickels wird natürlich auch von der Natur der Anionen abhängen, und es werden daher je nach dem benutzten Elektrolyten verschiedene Maßnahmen für die Konstanthaltung der Säuerung des Bades erforderlich sein.

II. Verkupferung und Vermessingung.

Diese Operationen werden nur selten ihrer selbst wegen vorgenommen, sondern sind aus den oben erwähnten Gründen meistens nur Zwischenoperationen bei den anderen galvanischen Operationen. Stets werden dabei Cyankalibäder angewandt. Da man zu ihrer Herstellung von Salzen des zweiwertigen Kupfers ausgeht, diese aber mit Cyankali Kuprocyanid unter Entbindung von Cyankalium geben, so setzt man, um das Entweichen des Cyans zu verhindern, dem zur Umwandlung dienenden Cyankali schwefligsaures Natron und Soda zu; das erste soll seinerseits schon Kupri- zu Kuprosalz reduzieren:



die Soda dagegen soll die hierbei frei werdende Säure neutralisieren.

Ein zur Verkupferung geeignetes Bad gewinnt man z. B., wenn man einerseits 20 g Kupferacetat, andererseits 20 g Cyankali, 25 g kristallisiertes Natriumsulfit und 17 g kristallisierte Soda in je 500 ccm Wasser löst und die erste Lösung zur zweiten setzt. Man arbeitet bei einer Stromdichte von 0,003 Amp/qcm mit 3 Volt Badspannung. Dient das Verkupfern als Vorbereitung für die Vernickelung, so genügt es, dasselbe nur 20 bis 30 Minuten lang durchzuführen.

Heller als auf verkupfelter fallen Nickelniederschläge auf vermessingter Grundlage aus, und man stellt daher sehr oft eine solche her. Die Möglichkeit der Vermessingung beruht darauf, daß die Potentiale von Zink und Kupfer

¹⁾ Vgl. W. Mc. A. JOHNSON, *Electroch. Ind.* 1, 212 u. 323 (1903); D. H. BROWNE, *ebend.* 1, 348 (1903).

²⁾ Vgl. auch O. W. BROWN, *Electroch. Ind.* 1, 487 (1903). S. a. *Zeitschr. Elektrochem.* 10, 34 (1904); ferner CH. BURGESS und C. HAMBÜCHEN, *Electroch. Ind.* 1, 347 (1903).

alkalilösung einander verhältnismäßig nahe liegen (s. S. 167), wenn in der Lösung ein Überschuß an freiem Cyankali neben den Salzen $KCuCy_2$ bzw. K_2ZnCy_4 vorhanden ist, und daß bei kathodischer Polarisierung das zur Kupferabscheidung aus solchen Lösungen erforderliche Kathodenpotential mit der Stromdichte schneller ansteigt als dasjenige der Zinkabscheidung (vgl. S. 173). Das letztere liegt freilich immer noch nicht unerheblich höher als das bei gleicher Stromdichte und gleichem Cyankaliüberschuß zur Abscheidung reinen Kupfers erforderliche Potential, aber diesem doch nahe genug, daß das Kupfer durch seine starke Neigung, sich mit Zink zu legieren, depolarisierend auf die Zinkabscheidung wirken vermag, so daß aus einer gleichzeitig Kupfer und Zink enthaltenden alkalilösung beide Metalle gemeinsam etwa bei den zur Kupferabscheidung erforderlichen Potentialen niedergeschlagen werden¹⁾.

Bei zu kleiner Stromdichte (0,001 Amp/qcm) ist die Entfernung der beiden Kathodenpotentiale noch so groß, daß nur kleine Mengen Zink in das kathodisch niedergeschlagene Kupfer übergehen; bei 0,003 Amp/qcm aber entsteht ein messinggelber Beschlag, welcher etwa 80 % Cu enthält, wenn in der Lösung Kupfer und Zink zu gleichen Atomzahlen vorhanden sind. Steigerung der Stromdichte ändert an der Zusammensetzung des Messings wenig, dagegen nimmt der Niederschlag dann eine grünliche bis leuchtend moosgrüne Farbe an. Die Stromausbeute aber, mit welcher der Niederschlag entsteht, nimmt mit steigender Stromdichte ab, indem immer reichlichere Wasserstoffentwicklung an der Kathode erfolgt, weil die zur Kupfer- oder Zinkabscheidung aus cyankalischer Lösung bei zu höherer Stromdichte erforderliche Arbeit eine so große wird, daß die zur Wasserstoffentwicklung aus Cyankalilösung auch bei höherer Stromdichte notwendige Arbeit den geringeren Betrag erhält. Im gleichen Sinne wirkt ein Cyankaliüberschuß vermindern auf die Stromausbeute, während bei zu kleinem Cyankaligehalt der Lösung das zur Kupferabscheidung erforderliche Kathodenpotential noch zu tief liegt, und daher die Kupferabscheidung an der Kathode zu stark überwiegt; auch überzieht sich bei zu kleinem Cyankaligehalt des Elektrolyten die Kathode leicht mit weißen Beschlägen der freien Cyanide. Die galvanische Versilberung erfordert also zu ihrer Durchführung die Innehaltung verhältnismäßig genau umschriebener Bedingungen. Ein gut bewährtes Messingbad erhält man, wenn man 12,5 g kristallisiertes Kupferacetat und 16,2 g Zinkacetat in 500 ccm Wasser löst und diese Lösung in eine solche von 35 g Cyankali, 25 g Na_2SO_4 , H_2O und 10 g Na_2CO_3 in 500 ccm einträgt. Dieses Bad enthält in 1 Liter 0,063 Grammatom Kupfer, 0,068 Grammatom Zink und 0,14 Mol KCN über die Salze $KCuCy_2$ und K_2ZnCy_4 hinaus. Die günstigste Stromdichte beträgt hierbei 0,003 bis 0,005 Amp/qcm. Da der erhaltene messinggelbe Metallbeschlag relativ mehr Kupfer und weniger Zink enthält als die Lösung, so ist eine zeitweise Korrektur der Lösung erforderlich bzw. die richtige Wahl der Anodenzusammensetzung zu treffen, da die Anode hier sich als Ganzes auflöst.

III. Versilberung.

Die große Leichtigkeit, mit welcher die galvanische Versilberung ausführbar ist, hat sie zum ältesten und einem der verbreitetsten Zweige der Galvanostegie gemacht. Ein gutes Silberbad wird erhalten, indem man 25 g gefälltes, reines Silbersilber mit Hilfe einer Lösung von 25 g Cyankali in 300 bis 500 ccm Wasser auflöst und diese zu 1 Liter verdünnt. Man arbeitet mit Anoden aus Feinsilberblech und einer Stromdichte von 0,001 bis 0,0045 Amp/qcm und etwa 1 Volt Spannung. Man versilbert stets nur Kupfer bzw. seine Legierungen oder zuvor kupferne Waren, welche man noch, des besseren Haftens des Silberniederschlags wegen, durch kurzes Eintauchen in eine Lösung von 20 bis 25 g Kalium-

¹⁾ Nach Versuchen von F. SPITZER (Dresdener Laborat.).

quecksilbercyanid und 25 g Cyankali in 1 Liter Wasser „ve Kathode scheidet sich das Silber als milchweißer Niederschlag der Politur bedarf. Soll eine stärkere Versilberung erzielt werden, so bewegt man die Kathode, am besten, indem die Kathodenaufhängungen durch Exzentervorrichtung an der einen Seite des Bades von Zeit zu Zeit gesenkt werden. Im Laufe längeren Gebrauchs ändert das Silber (auch andere Cyanidbäder) seine Zusammensetzung, indem dauernd die Kathodenmaterialien von ihm gelöst werden, ferner die Lösung teils sich von selbst, teils durch die Kohlensäure der Luft, teils durch Nebenwirkungen des Stromes zersetzt, wobei hauptsächlich Kaliumoxalat, Acetat und Ammoniak entstehen¹⁾. Diese Nebenwirkungen, daß Luftsauerstoff stets die Wiederauflösung kleiner Anteile des Silbers in Cyankalilösung veranlaßt²⁾, wirken dahin, daß bei der Versilberung unterhalb der theoretischen, bei etwa 1/2 liegt³⁾. Immerhin können die Silberbäder stets viele Monate lang im Betriebe bleiben. Schließlich aber ist ihre Zusammensetzung verändert, daß es sich empfiehlt, sie durch neue Lösungen zu ersetzen, den verbrauchten gewinnt man dann das in ihnen noch vorhandene Silber durch Fällen mit Zinkstaub, zurück.

IV. Vergoldung.

Bei der Vergoldung bedient man sich wiederum der Lösung eines Salzes mit Cyankali, von $KAuCy_2$. Man stellt sie sich frei vor, indem man die Lösung der kristallisierten Goldchlorwasserstoffsäure mit Ammoniak füllt und das dabei erhaltene Knallgold gut aus Cyankali auflöst und die Lösung bis zum Verschwinden des Niederschlages kocht. Es wird aber auch empfohlen, unmittelbar Goldchlorwasserstoffsäure in Cyankalilösung zu versetzen und durch halbstündiges Kochen die freie Blausäure zu verjagen. Man unterscheidet, je nachdem man bei einer Temperatur oder bei 70 bis 75° arbeitet, Kalt- und Heißvergoldung. Bei der Kaltvergoldung ist in der Apparatur einfacher, wird daher stets bei größeren Gegenständen genommen, erfordert aber für schöne Vergoldung stärkere Goldkonzentrationen, für kleinere Gegenstände stets bevorzugte Heißvergoldung. Im ersten Falle nimmt man für 1 Liter des Bades 3,5 g Feingold, welches man in Kaliumcyanid und 10 bis 15 g Cyankali; im letzteren 1 g Gold und 5 g Cyankali. Die Badspalten betragen 0,0015 bzw. 0,0010 Amp/qcm, die Badspannung Feingoldanoden⁴⁾ 1,3 bis 1,2 bzw. 1,0 Volt. Die Heißvergoldung wird in Wannen aus emailliertem Eisenblech, auch in Porzellantöpfen, welche durch ein Wasserbad geheizt werden, vorgenommen, stets nur kupferne oder vorher verkupferte Waren; bei der Kaltvergoldung muß sich das Gold auf ihnen ohne Wasserstoffentwicklung als fest abscheiden, welcher beim Polieren die sattgelbe Farbe annimmt. Ist infolge zu geringen Goldgehaltes oder zu hoher Wasserstoffentwicklung an der Kathode aufgetreten, so fällt

¹⁾ E. JORDIS und W. STRAMER, Zeitschr. Elektroch. 9, 572 (1903).

²⁾ P. FARUP, Zeitschr. Elektroch. 8, 569 (1902).

³⁾ G. LANGBEIN, Zeitschr. Elektroch. 9, 979 (1903). Die entgegenstehende Meinung von W. PFANNHAUSER (Zeitschr. Elektroch. 10, 68 (1904)), daß die theoretische Stromausbeute erreicht wird, ist nicht einwandfrei, da diese von ihm mit Hilfe des Kupfers als Kathode wurde ohne Berücksichtigung der hier nicht außer Betracht zu lassenden Fehlpolarisationen.

⁴⁾ Bei der nur gelegentlich vorkommenden Vergoldung großer Stücke nimmt man, um nicht teure große Goldanoden vorrätig halten zu müssen, als Kathode Platten aus Acheson-Graphit wohl am zweckmäßigsten an.

an der Kathode aus; bei zu hohem Cyankaligehalt des Bades wird Vergoldung zu hell. Ein geringer Silbergehalt des Bades gibt der Vergoldung einen grünlichen, ein Kupfergehalt einen rötlichen Ton. Auch hier ist sich das Bad ähnlich, wie es beim Silber der Fall ist, doch kommt hinzu, die Auflösung der Anoden nicht mit der theoretischen Stromausbeute erfolgt, Zeit zu Zeit also der Goldgehalt zu ergänzen ist¹⁾.

V. Verzinkung.

Das Zink ist zwar ein sehr unedles Metall, allein gerade dadurch besitzt es die oben schon erwähnt, die Fähigkeit, Eisen vor dem Rosten zu schützen.

Wenn Zink und Eisen sich bei Gegenwart von Feuchtigkeit berühren, so wird dem hierbei entstehenden galvanischen Element das Zink die Lösungsanode, welche sich oxydiert, während am Eisen der Wasserstoff auftritt und durch dieses vor der Oxydation schützt. Deshalb hat man schon seit langer Zeit Gegenstände verzinkt, indem man sie durch geschmolzenes Zink zog. Dabei verschmieren freilich leicht feinere Profile der Gegenstände, andererseits lagert sich stets Eisen im Zink und kristallisiert mit reichlichen Mengen Kristallwasser als Hartzink aus, dessen billige Wiederaufarbeitung auf reines Zink nicht leicht ist. Unter solchen Umständen hat seit etwa 1890 die galvanische Verzinkung von eisernen Gegenständen immer mehr an Umfang gewonnen und sich auch auf große Konstruktionsteile verschafft.

Als Zinkbad benutzt man eine ganz schwach saure Zinksulfatlösung, z. B. eine solche, welche 200 g eines von Fremdmetallen, zumal von Eisen, freien Zinksulfats, 40 g Glaubersalz, 10 g Zinkchlorid und 0,5 g Borsäure im Liter enthalten. Aus ihr kann man bei Stromdichten von 0,005 bis 0,02 Amp/qcm bei 50° sehr schön hellgraue, dichte Zinkniederschläge bis zu 0,05 mm Dicke erhalten. Da die Zinkanoden sich ganz glatt auflösen, an der Kathode stets eine kleine Wasserstoffentwicklung stattfindet, so verliert das Bad allmählich seine saure Reaktion und wird basisch. Dadurch entsteht die Gefahr, daß der Zinkniederschlag nicht mehr dicht sondern schwammig wird (vgl. S. 90 u. 291). Man hat daher durch zeitweisen Zusatz kleiner Mengen von Salzfelsäure dafür zu sorgen, daß der Elektrolyt immer sauer genug ist, um das Zinkpapier schwach blau zu färben. Ferner tut man zur Verhütung der Ramm- und Rammbildung gut, den Elektrolyten in dauernder, mäßiger Bewegung zu halten. Die Lösung hat einen ziemlich beträchtlichen Widerstand; der Strom sucht daher immer den kürzesten Weg auf und strebt, das Zink besonders an den hervorstechenden Teilen der Kathode niederzuschlagen. Um dies zu verhindern, vermindert man bei stark profilierten Gegenständen den Elektrolytwiderstand durch Erwärmen des Bades auf 40 bis 45° und gestaltet die Anoden so, daß ihre Oberfläche der Gestalt der Kathoden tunlichst folgt.

Zur Verzinkung von blankem Eisendraht wird dieser, nachdem er durch eine Salzlauge, dann durch mehrere mit Kalkbrei gespeiste Filzwalzen und unter einer Spannung fortgelaufen ist, als Kathode zwischen zwei horizontalen Zinkanoden hindurch in das Bad und dann durch heißes Wasser gezogen, um alsbald auf einer Spindel aufgewunden zu werden.

Bezüglich anderer selten gebrauchter galvanostegischer Arbeitsweisen, wie Platinierung, Verzinnung u. a., sei auf die angeführte Spezialliteratur verwiesen.

¹⁾ Eine ganz andere Art der Verwendung des elektrischen Stromes zum Zwecke der Vergoldung beruht darauf, daß Goldelektroden im hohen Vakuum unter Wirkung starker Spannung zerstäuben. Bringt man zwischen sie irgend welche nicht leitenden Gegenstände in das Vakuum, deren Oberfläche hier auch nicht leitend zu sein braucht, so schlägt sich der Goldstaub als glänzender, sehr gleichmäßiger und gut haftender Überzug auf ihnen nieder.

c) Galvanoplastik.

In der Galvanoplastik bezweckt man, wie oben schon kurz angedeutet wurde, durch ein galvanisch niedergeschlagenes Metall einen genauen und haltbaren Abdruck von Form und Oberfläche der angewandten Kathode herzustellen. Als Kathoden benutzt man Abgüsse der galvanisch wiederzugebenden Oberflächen, macht diese durch Graphitüberzüge oberflächlich leitend und scheidet auf ihnen so lange Metall ab, bis der Metallniederschlag stark genug ist, um leicht ohne Verbiegung von der Unterlage entfernt zu werden. Man erzeugt hierbei fast ausschließlich Kupferniederschläge aus Kupfersulfatlösungen unter Anwendung reiner Kupferanoden.

Bei der in ihrem Verlaufe scheinbar so einfachen Elektrolyse des Kupfersulfats zwischen Kupferelektroden treten mannigfach verwickelte Nebenerscheinungen auf, deren Berücksichtigung nicht nur für die Galvanoplastik sondern auch sowohl für die später zu behandelnde elektrolytische Kupferraffination als auch für die früher beschriebene Handhabung des Kupfercoulometers von großer Wichtigkeit ist. Es soll daher an dieser Stelle zunächst die Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen¹⁾ genauer erörtert werden.

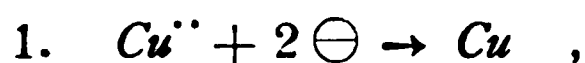
Bei Besprechung der anodischen Auflösung von Kupfer wurde oben schon (S. 215) hervorgehoben, daß bei Berührung von Kupfer mit Kupri-Ionen, also z. B. mit einer Kuprisulfatlösung, das Kupfer von selbst Kuproionen bildet, bis ein Gleichgewicht



erreicht ist. In diesem Gleichgewicht muß $\frac{(\epsilon_{\text{Cu}^+})^2}{\epsilon_{\text{Cu}^{++}}} = \text{konst.}$ sein. Bei gewöhn-

licher Temperatur ist diese Konstante, d. h. auch die im Gleichgewicht mögliche Konzentration des Kuprosulfats, nur klein (1 Liter $\frac{1}{1}$ -n-saurer, $\frac{2}{1}$ -n-Kupfersulfatlösung enthält bei 25° $3,4 \times 10^{-4}$ Grammatome Kupfer als Kuprosulfat), bei erhöhter Temperatur aber steigt sie beträchtlich an.

Dieses Gleichgewicht muß nun auch an einer Kathode auftreten, an welcher aus Kuprisulfat Kupfer niedergeschlagen werden soll. Dieser Vorgang, also



kann nicht stattfinden, bevor an der Kathode das Potential des Kupfers gegen die vorliegende Sulfatlösung erreicht ist. Würde die Kathode aus Kupfer bestehen, so fände an ihr, sobald sie in die Kuprisulfatlösung getaucht würde, auch ohne Strom, von selbst der Vorgang der Kuprosulfatbildung bis zur Einstellung des Gleichgewichtes statt. Dieser Vorgang kann auch elektrochemisch, etwa an einer Platinkathode, stattfinden. Wie im Kapitel über elektrolytische Reduktion noch näher auszuführen sein wird, kann ein höherwertiges Kation an der Kathode zu einem niedrigerwertigen reduziert werden. Im vorliegenden Falle kann ein solcher Vorgang am einfachsten durch die Gleichung

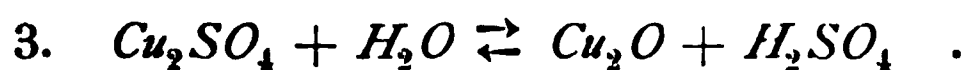


wiedergegeben werden.

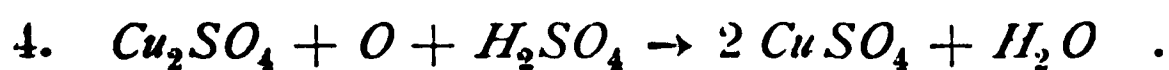
Vorgang 2 ist die Umkehrung des früher im Hinblick auf das Verhalten des Kupfers bei anodischer Polarisierung erörterten Vorganges $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{++}$, während Vorgang 1 die kathodische Umkehrung von $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{++}$ ist. Es wurde dargelegt, daß, solange die dem Gleichgewicht $\text{Cu} + \text{Cu}^{++} \rightleftharpoons 2 \text{Cu}^+$ entsprechende Cu^+ -Konzentration noch nicht erreicht ist, der Vorgang $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{++}$ die stärkere anodische Polarisierung erfordert als Vorgang $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{++}$. Die Umkehrung des ersteren Vorganges: $\text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Cu}^+$ verlangt also an der Kathode, solange das genannte Gleichgewicht hier noch nicht erreicht ist, die geringste kathodische Polarisierung, analog wie von mehreren Metallen das an der Anode am schwersten lösliche an der Kathode am leichtesten niedergeschlagen wird.

Tatsächlich geht durch eine in reine Kuprisulfatlösung tauchende Platin-kathode Strom schon hindurch, wenn sie auf ein etwa 0,1 Volt unter dem Kupfer-potential liegendes Potential polarisiert ist¹⁾, und hierbei bildet der Strom nichts als Kuprosulfat in der Lösung²⁾.

Freilich sollte der Stromdurchgang bei so niederem Potential bald aufhören, w. bei dauerndem Strom das Kathodenpotential auf das Eigenpotential des Kupfers, wie es für Vorgang 1 mindestens erforderlich ist, steigen, da die sehr kleine für das Gleichgewicht doch zur Sättigung der Kuprisulfatlösung erforderliche Kuprosulfatmenge auch bei geringer Stromstärke bald für den ganzen Elektrolyten geliefert wäre. Es gibt nun aber zwei chemische Vorgänge, welche die in der Lösung entstandenen Mengen Kuprosulfat immer zu vermindern streben, ihre kathodische Neubildung also erleichtern. Der eine besteht in der leichten hydrolytischen Spaltbarkeit des Kuprosulfats:



Zufolge derselben entstehen auf der Kathode, an welcher das Kuprosulfat erzeugt wird, in neutraler Lösung prächtig glänzende dunkelrote Kriställchen von Kupferoxydul. Der andere Vorgang beruht auf der hohen Oxydierbarkeit des Kuprosulfats, welches schon mit Luftsauerstoff leicht reagiert:



Dieser Vorgang verbraucht Schwefelsäure und liefert Kuprisulfat; in ersterer Hinsicht unterstützt er Vorgang 3, welcher nach dem Massengesetz durch Anwachsen der freien Schwefelsäure beeinträchtigt wird.

Würden Vorgang 3 und 4 mit großer Geschwindigkeit verlaufen, so könnte der unterhalb des Kupferpotentials sich abspielende Elektrodenvorgang einen erheblichen Umfang annehmen. Tatsächlich ist dies bei gewöhnlicher Temperatur nicht der Fall, hier passieren nur äußerst kleine Ströme dauernd unterhalb des Kupferpotentials eine Platinkathode. Bei höherer Temperatur dagegen wird einerseits die im Gleichgewicht mögliche Cu' -Konzentration größer, andererseits aber wird das Gleichgewicht jeder endothermen Hydrolyse, also auch für den Vorgang 3, durch Erhitzung zu ungunsten des Salzes verschoben, und die Geschwindigkeit von 4 wird durch höhere Temperatur erheblich gesteigert. Dadurch bleibt z. B. in 90° warmer neutraler 4- bis 4,5-n- CuSO_4 -Lösung noch bei $D_K = 1,5 \cdot 10^{-3}$ Amp/qcm das Kathodenpotential ein wenig unter dem Eigenpotential des Kupfers gegen diesen Elektrolyten, während der Strom reichlich reines Kupferoxydul auf der Kathode niederschlägt.

Die Geschwindigkeit, mit welcher Vorgang 3 und 4 die Cu' -Konzentration unter die im Gleichgewicht mit dem an der Kathode bestehenden Werte von $c_{\text{Cu}'}$ vermindern, bestimmt die Stromstärke, mit welcher Vorgang 2 jene Konzentration zu ergänzen hat. Solange das Kathodenpotential nur ganz niedrige Beträge der Stromstärke zuläßt, findet an der Kathode Vorgang 2 allein statt. Durch ihn wird Cu' verbraucht, vermindert sich also $c_{\text{Cu}'}$ an der Kathode unter den im übrigen Elektrolyten herrschenden Wert. Dadurch steigt bei konstanter Stromstärke das Kathodenpotential und wird auch der ausschließliche, in neutraler Lösung zur Abscheidung von reinem Cu_2O führende Verlauf von Vorgang 2 an einer Platinkathode noch möglich bei einem Kathodenpotential, welches über dem im Ruhezustand gemessenen Eigenpotential des Kupfers gegen den Elektrolyten liegt. Ist der Elektrolyt eine 4,5-n- CuSO_4 -Lösung, so kann, wie die Erfahrung gelehrt hat, noch bei $D_K = 5 \cdot 10^{-3}$ Amp/qcm bei 90° nichts als Cu_2O erhalten werden, obgleich dabei das Kathodenpotential 16 bis 33 Millivolt

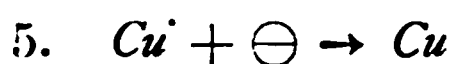
¹⁾ E. BOSE, Zeitschr. Elektroch. 5, 163 (1898); M. E. HEIBERG, ebenda 9, 137 (1903); E. ABEL, ebenda 9, 268 (1903).

²⁾ F. FOERSTER und G. COFFETTI, Zeitschr. Elektroch. 10, 736 (1904).

positiver ist als das Eigenpotential des Kupfers gegen diesen Elektrolyten. 2-n-CuSO₄-Lösung ergab sich diese Grenze für gewöhnliche Temperatur etwa $1,6 \cdot 10^{-4}$, für 100° bei $1,4 \cdot 10^{-3}$ Amp/qcm¹).

Je höher aber die Stromdichte gesteigert wird, um so geringer ist die der Kathode damit verträgliche Cu⁺-Konzentration, um so weniger Cu⁺ kann existieren, und um so weniger bleibt den Vorgängen 3 und 4 Zeit, das von Kathode in den Elektrolyten gelangte Cu⁺ so vollständig zu beseitigen, daß das Gleichgewicht nicht erreicht würde. Dieses wird vielmehr nun an der Kathode erreicht, und jetzt erst erfolgt Kupferabscheidung durch Vorgang 1.

Würde das einmal an der Kathode erreichte Gleichgewicht durch nichts gestört, so würden nunmehr die Erscheinungen an der Kathode so vor sich gehen, als ob Vorgang 1 allein stattfindet. Denn die durch ihn in jedem Augenblick abgeschiedene Cu⁺-Menge würde, wenn der der Stromdichte entsprechende stationäre Konzentrationszustand an der Kathode eingetreten ist, in der gleichen Zeit durch Wandern und Diffusion ersetzt, das Gleichgewicht bliebe also durch den Verlauf von Vorgang 1 unbeeinflusst. Auch wenn nun aus irgend einem Grunde mehr Cu⁺ an der Kathode aufträte, als dem Gleichgewicht entspräche, so würde dies von selbst nach $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$ zu verschwinden streben. Cu⁺ kann aber auch durch den elektrochemischen Vorgang



beseitigt werden, denn dieser muß so lange leichter verlaufen als Vorgang 1, als Cu⁺ in größerer als der Gleichgewichtskonzentration vorhanden ist. Im Gleichgewicht werden die Vorgänge 1, 2 und 5 alle gleich leicht vonstatten gehen und werden dabei in solchen Mengen sich abspielen, daß das dem herrschenden Kathodenpotential entsprechende Gleichgewicht $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+$ aufrecht erhalten bleibt. In der Gesamtwirkung ist das offenbar dasselbe, als wenn nur Vorgang 1 verlief, da zur Aufrechterhaltung des Gleichgewichtes Vorgang 2 und in ganz gleichem Umfange sich abspielen müssen.

Das letztere trifft aber nur unter der Voraussetzung zu, daß kein Vorgang außer 5 auf Verminderung der Cu⁺ hinarbeitet. Da nun aber Vorgang 3 und 4 in dieser Richtung wirken, wird in Wirklichkeit stets Vorgang 2 einen etwas größeren Umfang annehmen als Vorgang 5, und der ausschließliche Verlauf von Vorgang 1 wird nur ein Idealfall für die Kupfersulfatelektrolyse an der Kathode sein. Man wird, wie aus dem Voraufgehenden folgt, diesem Grenzfall um näher kommen,

- a) je höher die Stromdichte,
- b) je geringer die Kupfersulfatkonzentration im Elektrolyten,
- c) je niedriger die Temperatur ist,
- d) wenn der Elektrolyt sauer, und
- e) wenn er von der Luft abgeschlossen ist.

Durch Bedingung a) bis c) wird die für Vorgang 3 und 4 in Frage kommende Konzentration des Kuprosulfats auf ein Minimum gebracht, Bedingung c) ist auch sonst ungünstig für Vorgang 3 und 4, d) schließt 3, e) auch 4 ganz aus.

Verläuft nun Vorgang 2 neben 1 in einem zu großen Umfange in neutraler Lösung, so scheidet sich neben Kupfer auf der Kathode Oxydul aus. Dadurch wird, weil die Strommenge, welche 1 Cu²⁺ entlädt, auch 1 Cu₂O zu erzeugen vermag, das Gewicht des Kathodenniederschlags höher, als wenn gleiche Strommenge nur Kupfer erzeugte. Andererseits ist dessen Struktur infolge des eingelagerten Oxyduls keine gleichmäßige, sondern der Metallniederschlag bildet unzusammenhängende, felder- oder reihenweise angeordnete Anwüchse der Kathode. Man wird daher weder im Kupfercoulometer noch bei irgendeiner technischen Kupferabscheidung mit neutralen Sulfatlösungen arbeiten dürfen.

¹) F. FOERSTER und O. SEIDEL, Zeitschr. anorg. Ch. 14, 106 (1897).

Dafür spricht auch schon der Umstand, daß eine solche nur schlecht leitet, während durch Zusatz von Schwefelsäure ihr ein sehr viel besseres Leitvermögen erteilt werden kann.

Damit durch Säurezusatz die Entstehung des Kupferoxyduls ausgeschlossen wird, darf er kein allzu geringer sein. Eine $\frac{2}{1}$ -n- CuSO_4 -Lösung muß hierfür durch freie Säure bei gewöhnlicher Temperatur mindestens 0,01-normal, bei 100° 0,1-normal sein, anderenfalls erfolgt immer noch eine schwache Oxydulbildung. Meist macht man, der besseren Leitfähigkeit zuliebe, eine stärkere Kupfersulfatlösung 0,5 bis 1,0-normal in bezug auf freie Säure (2,5 bis 5% freie Schwefelsäure). In solcher Lösung bedeutet ein zu starkes Hervortreten von Vorgang 2, welcher ja an sich auf der Kathode nichts niederschlägt, eine Verminderung der nach Vorgang 1 zu erwartenden Stromausbeute. Diese beträgt in $\frac{2}{1}$ -n- CuSO_4 , $\frac{1}{1}$ -n- H_2SO_4 -Lösung¹⁾:

bei gewöhnlicher Temperatur		bei 100°	
für $D_K = 3 \cdot 10^{-5}$ Amp/qcm	80%	für $D_K = 1,3 \cdot 10^{-3}$ Amp/qcm	3%
„ $1 \cdot 10^{-4}$ „	90%	„ $3,7 \cdot 10^{-3}$ „	60%
		„ $1,2 \cdot 10^{-2}$ „	83%

Um in einem Kupfercoulometer, welches man ja bei gewöhnlicher Temperatur benutzt und mit $\frac{1}{1}$ -n- CuSO_4 , $\frac{1}{1}$ -n- H_2SO_4 -Lösung beschickt (S. 41), der theoretischen Stromausbeute nahekommende Kupfermengen niederzuschlagen, arbeitet man, wie die Erfahrung gelehrt hat, zweckmäßig mit einer Stromdichte nicht unter $4 \cdot 10^{-3}$ Amp/qcm, und tut gut, womöglich eine höhere, $D_K = 1$ bis $1,5 \cdot 10^{-2}$ Amp/qcm, anzuwenden. Noch weiter herauf zu gehen empfiehlt sich nicht, weil dann in geringem, für das Auge zwar nicht unmittelbar wahrnehmbarem Maße, Entladung von H^+ stattfindet²⁾. Auch beginnt dann die Gefahr einzutreten, daß das Kupfer, statt fest haftend, schwammig auf der Kathode abgeschieden wird. Zumal bei länger fortgesetzten Messungen kleiner Strommengen, also bei sehr kleinen Stromstärken, macht sich auch jetzt noch Vorgang 4 störend bemerkbar. Man arbeitet dann zweckmäßig im geschlossenen Gefäß in einer Wasserstoffatmosphäre und mit einer sehr verdünnten sauren Kupfersulfatlösung. Einfacher und in der Wirkung fast gleichwertig hiermit ist der von F. OETTEL vorgeschlagene Zusatz von 5% Alkohol zu der vorerwähnten Coulometerlösung. Wahrscheinlich vermindert der Alkohol die Cu^{++} -Konzentration, da er stets die elektrolytische Dissoziation herabdrückt; vielleicht auch verbraucht er schneller als das Kuprosulfat den im Elektrolyten sich lösenden Luftsauerstoff und wirkt dadurch Vorgang 4 entgegen. Durch genaue Ermittlung dieser Arbeitsbedingungen in der von der Theorie angezeigten Richtung hat man also das so bequeme Kupfercoulometer auch zu einem befriedigend genauen Instrument gemacht.

Für die technische Erzeugung von Kupferniederschlägen aus Sulfatlösungen spielen die sehr kleinen Ausbeuteverluste, welche die auch bei höherer Stromdichte und niedriger Temperatur noch vorhandene Kuprosulfatbildung veranlaßt, keine Rolle. Hier handelt es sich vielmehr für die Wahl der Stromdichte, Lösungskonzentration und Temperatur darum, welchen Einfluß diese auf die Struktur des Kupferniederschlages und seine von dieser abhängigen Eigenschaften besitzen. Hierüber sind namentlich durch v. HÜBL³⁾ eingehende Untersuchungen angestellt worden. Diese ergaben, wie ja nach dem oben Gesagten zu erwarten ist, daß nur aus hinreichend sauren Kupfersulfatlösungen ein feinkörniger, fester, nicht brüchiger Kupferniederschlag entsteht. Bei Anwendung etwa 20prozentiger Kupfersulfatlösung ist bei der Stromdichte von weniger als

¹⁾ F. FOERSTER und O. SEIDEL a. a. O.

²⁾ TH. RICHARDS, E. COLLINS und G. W. HEIMROD, Zeitschr. phys. Ch. 32, 328 (1900).

³⁾ Mitteilungen des k. k. militärisch-geographischen Instituts 6, 51 (1886).

0,006 Amp/qcm die Zähigkeit, bei 0,02 bis 0,03 Amp/qcm die Härte Niederschlag am größten. Durch Steigerung der Temperatur des Elektrolyten auf 40° kann sowohl die Festigkeit wie namentlich die Zähigkeit des Niederschlages eine sehr erhebliche Steigerung erfahren.¹⁾ Vermindert man die Kupfersulfatkonzentration der Lösung, so tritt bei gegebener Stromdichte schließlich ein Punkt ein, von welchem an das Kupfer als lockeres, dunkelrotes Pulver sich abscheidet. Dies tritt bei um so höherer Sulfatkonzentration ein, je größer die Stromdichte ist, z. B. in mäßig bewegter Lösung

für eine Stromdichte von	0,13 Amp/qcm in	2 n - CuSO_4
" "	" 0,07 "	1 n - CuSO_4
" "	" 0,01 "	0,25 n - CuSO_4
" "	" 0,003 "	0,05 n - CuSO_4

Die Entstehung des pulvrigen Kupfers hängt mit dem Auftreten freien Wasserstoffs an der Kathode zusammen und ist vielleicht auf einen Wassereinschluß im Kupfer zurückzuführen. Sie kann auch bei erheblich höheren Stromdichten noch vermieden werden durch genügend starke Bewegung der Lösung und durch Temperatursteigerung (vgl. S. 201)²⁾.

Auch an einer sich lösenden Kupferanode sucht sich stets das Gleichgewicht $\text{Cu} + \text{Cu}^{++} \rightleftharpoons 2 \text{Cu}^+$ einzustellen. Es entsteht also auch an der Anode Kuprosulfat und daraus in neutraler Lösung auch hier Kupferoxydul. Bei etwas größerer Stromdichte ist das Anodenpotential etwas negativer als das Eigenpotential des Kupfers gegen die Lösung entspricht. Es herrscht an der Anode durch die hier in die Lösung getretenen Cu^+ eine etwas höhere Cu^+ -Konzentration als im übrigen Elektrolyten. Demnach entsteht bei dieser Stromdichte an der Anode mehr Kuprosulfat als bei der gleichen Stromdichte an der Kathode. Nimmt diese unter Umständen an Gewicht weniger zu, als der Vorgang 1 entspricht, so nimmt die Anode stärker ab, als der Entstehung von zweiwertigen Kupferionen entspricht. Der Mehrverlust am Gewicht der Anode in saurer Lösung würde mit steigender Stromdichte immer wachsen, wenn nicht die unmittelbar an der Anode verhältnismäßig stark Cu^+ -haltig gewordene Lösung beim Übertritt in den weiteren Elektrolyten von selbst durch den Vorgang $2 \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu} + \text{Cu}^{++}$ das der Zusammensetzung des gesamten Elektrolyten entsprechende Gleichgewicht aufsuchen würde. Hierdurch erfolgt ja die oben (S. 216) schon erwähnte interessante Abscheidung von Kupferpulver an der Anode und zwar um so reichlicher, je höher die Temperatur ist, und je höher die Stromdichte ist. Je höher aber die letztere ist, um so schneller nach Verlassen der Anodennähe stellt sich in der aus dieser sich entfernenden Lösung das Gleichgewicht her, um so eher fällt das Kupfer auf die Anode zurück und lagert sich hier aufs neue auf. Der schließlich zu beobachtende Mehrverlust der Anode über den nach dem Vorgange $\text{Cu} + 2 \oplus \rightarrow \text{Cu}^{++}$ zu erwartenden Betrag wird dadurch tatsächlich um so geringer, je höher die Stromdichte ist. Ferner hängt er, wie zu erwarten, von der Temperatur ab und steigt mit dieser an. Das an der Anode entstandene und in die übrige Lösung übertretende Kuprosulfat geht wieder durch den Luftsauerstoff in Kuprisulfat über. Da aber an der Anode 1 Mol hier entstehendes Cu_2SO_4 an Stelle von 1 CuSO_4 tritt, jenes aber nach Vorgang 2 Mol CuSO_4 liefert, so erhöht die anodische Bildung von Kuprosulfat die Kupfersulfatkonzentration der Lösung und zwar unter Verbrauch von Schwefelsäure.

Deshalb und um an Anodenkupfer zu sparen, sucht man auch hier die Entstehung von Kuprosulfat möglichst zu vermeiden. Das könnte durch hohe anodische Stromdichte geschehen. Eine allzu hohe Steigerung derselben verbietet

¹⁾ F. FOERSTER, Zeitschr. Elektroch. 5, 508.

²⁾ Bezüglich der aus sehr verdünnter neutraler Kupfersulfatlösung erfolgenden Abscheidung des „schwarzen Kupfers“ vgl. oben S. 203 u. 204.

aber, da dadurch der Elektrolyt dicht an der Anode bis auf seine Sättigungskonzentration gebracht würde und Kupfersulfat auskristallisieren ließe, welches einen sehr beträchtlichen Übergangswiderstand an der Anode veranlaßt. Da man andererseits, der kathodischen Erscheinungen wegen, einen sehr verdünnten Elektrolyten nicht anwenden darf, steigert man auch an der Anode die Stromdichte meist auf über 0,01 bis 0,02 Amp/qcm und wendet, damit jede Gefahr einer Kristallabscheidung auf der Anode ausbleibt, einen erheblich von seiner Sättigungskonzentration entfernten Elektrolyten an. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Löslichkeit von Kupfersulfat in Wasser durch Schwefelsäurezusatz vermindert wird, also bei höherer Kupfersulfatkonzentration man mit dem Hinzufügen von Schwefelsäure besonders vorsichtig sein muß, um nicht erhebliche Spannungssprünge an der Anode zu erleiden.

Schon bei der allgemeinen Besprechung der elektrolytischen Metallabscheidung wurde hervorgehoben, wie wichtig es immer ist, den Elektrolyten gut zu bewegen. Die starken Störungen, welche eine allzu große Verdünnung des Elektrolyten an der Kathode und seine zu starke Konzentrierung an der Anode in unserem Falle hervorrufen, zeigen hier die Unerläßlichkeit einer Bewegung des Elektrolyten. Würde man sie unterlassen, so würde an der Kathode die verdünnte Lösung nach oben steigen, an der Anode die konzentrierte nach unten sinken, der Elektrolyt sich entmischen, auf dem oberen Teil der Kathode würde sich pulveriges Kupfer, und die Anode würde am oberen Teil, wo der osmotische Druck des Cu^{++} am kleinsten ist, am meisten sich lösen und hier durchgeschwemmt werden, während bei guter Bewegung sie sich fast gleichmäßig löst, am meisten an den Rändern, den Orten des stärksten Stromlinienaustrittes.

Die Arbeitsweise in der Galvanoplastik, bei welcher man ebenso wie in allen anderen Fällen der Kupfersulfatelektrolyse die eben erörterten Erscheinungen gut zu berücksichtigen hat, ist nun die folgende: Von dem zu verplattenden Gegenstande, meist einem Holzschnitt, Kupferstich, einer Zinkopie oder ähnlichem, stellt man zunächst ein getreues Negativ her. Hierzu nimmt man reinste Guttapercha, Wachs (welches zur Verminderung seiner Sprödigkeit etwas Talg enthält) oder Gips, welcher dann, um ihm seine Porosität zu nehmen, mit Paraffin oder Wachs getränkt wird. Diese Formen werden durch Aufbürsten mit Graphitpulver dicht überzogen und erhalten an ihrem äußeren Rande einen für die Stromzuführung dienenden Kupferdraht angelegt und werden an diesem in das Bad eingehängt, nachdem sie, um vom Elektrolyten völlig benetzt zu werden, mit Alkohol befeuchtet sind.

Als Bad dient eine 20 bis 22 prozentige Kupfersulfatlösung, mit 2 bis 3% freier Schwefelsäure. Man arbeitet bei unbewegtem Elektrolyten mit 0,01 bis 0,02 Amp/qcm oder bei mäßig (am besten durch gelindes Lufteinblasen) bewegtem Elektrolyten mit 0,02 bis 0,03 Amp/qcm und bezieht dabei die Stromdichte auf die von den Matrizen bedeckte Fläche. Die Anoden sind senkrecht hängende Walzbleche aus reinem Kupfer, welche, um den von ihnen abfallenden Kupferschlamm von der Kathode fernzuhalten, in flache Kästen von porösem Ton eintauchen oder mit Tonierleinwand umhüllt sind. Die Klemmenspannung beträgt je nach dem Säuregehalt und der Entfernung zwischen Anode und Kathode 0,75 bis 1,5 Volt; man wendet daher meist Dynamos von 2 Volt. Die Elektrolyse setzt man ohne Unterbrechung so lange fort, bis auf den Matrizen ein zweckmäßig 0,15 bis 0,2 mm dicker Kupferniederschlag erzeugt ist. Alsdann werden die Matrizen aus dem Bad genommen und die Kupferniederschläge von der Unterlage entfernt. Bei Guttapercha oder Gips erfolgt die mechanische Trennung sehr leicht, Galvanoplastik auf Wachsmatrizen taucht man in kochendes Wasser und schmilzt das Wachs ab.

In neuerer Zeit hat man sich bemüht, die zur Erzeugung von Galvanoplastiken erforderliche Zeit abzukürzen. Da die Dichtigkeit und Gleichmäßigkeit des Kupferniederschlags schon bei geringem Säuregehalt des Bades erzielt wird, andererseits

bei hohen Stromdichten das Ausfallen lockeren Kupfers allein durch tunlichst hohe Kupfersulfatkonzentration dicht an der Kathode verhindert wird, so kann man die Schnellgalvanoplastik¹⁾ in sehr konzentrierter, etwa 260 bis 340 g Cu im Liter enthaltender Lösung aus, welcher man nur 8 bis 2 g Schwefelsäure zusetzt, da ein höherer Säuregehalt die Gefahr des Kristallisierens der Lösung auf der Anode im Gefolge hätte. Zur weiteren Verminderung dieser Säuregehalte hält man die Lösung auf 26 bis 28°. Bei guter Bewegung des Elektrolyten durch kräftiges Lufteinblasen mittels Kompressor kann man bei den genannten Bädern mit 0,045 bis 0,08 Amp/qcm gute Niederschläge erzielen. Bei der durch den Säuremangel bedingten geringen Leitfähigkeit des Bades braucht man eine Klemmenspannung von 4,5 bis 6 Volt, erkaufte aber hiermit die Möglichkeit, bei 0,06 Amp/qcm einen Niederschlag von 0,15 mm in etwa 1½ Stunden zu erzielen wie bei der gewöhnlichen Arbeitsweise in 4½ Stunden zu erzielen.

Die fertigen, von der Matrize entfernten Kupferniederschläge müssen so um, z. B. zum Drucken, dauernd in ihrer Form haltbar zu sein, auf ihrer Rückseite mit Metall hintergossen werden. Als solches dient eine Bleizinnlegierung, deren Festhaften auf dem Kupfer dadurch bewirkt wird, daß man dieses mit einem Übergießen mit etwas geschmolzenem, reinem Zinn zunächst verzinnt. Die durch diese Operationen massiv gemachten Galvanos werden endlich geglättet und gerichtet und auf Unterlagen befestigt, mit denen sie in den Drucksatz eingesetzt werden sollen.

Das Elektrolytkupfer ist verhältnismäßig hart, immerhin aber nicht hart genug, daß ein Galvano auch sehr feine Zeichnungen bei häufigem Druck dauernd in hinreichend scharf zu gewinnen gestattete. Deshalb härtet man in solchen Fällen, wo es auf genaue Wiedergabe aller Feinheiten bei sehr häufiger Benutzung des selben Galvanos ankommt, die Oberfläche des Galvanos durch das sogenannte Verstählen, d. h. durch einen dünnen Überzug elektrolytischen Eisens, welches wie oben (S. 260) schon erwähnt, wasserstoffhaltig ausgeschieden wird und dadurch eine annähernd stahlartige Härte erlangt. Man führt die Verstählung bei einer Stromdichte von 0,003 Amp/qcm z. B. in einem Bade aus, welches 1 Liter 36 g Ferroammoniumsulfat und 25 g Zitronensäure enthält und durch Ammoniak neutralisiert ist. Auch kann man eine Matrize zunächst mit einer dünnen Schicht galvanisch niedergeschlagenen Eisens überziehen, dies dann zunächst im Cyankalibade verkupfern und es erst dann im Kupfersulfatbade verstärken.

Die Herstellung ganzer Galvanos aus Eisen ist wegen des kaum vermeidlichen Auftretens von Wasserstoff an der Kathode schwierig. Dagegen ist LANGMUIR die Gewinnung von ausgezeichnet harten und festen Nickelgalvanos mit den oben für die Vernickelung erwähnten Lösungen von äthylschwefelsauren Salzen bei Stromdichten von 0,002 bis 0,003 Amp/qcm und schwach saurer Reaktion des Bades gelungen. In Anbetracht der großen Langsamkeit, mit der hierbei der Niederschlag entsteht, tut man gut, ihn, wenn er eine bestimmte geringe Stärke erlangt hat, im Kupferbade zu verstärken.

Eine eigenartige, im größten Maßstabe technisch betriebene galvanoplastische Arbeit ist das Elmoresche Verfahren zur Herstellung nahtloser Kupferrohre¹⁾. Während an die Festigkeit und Zähigkeit der gewöhnlichen Galvanos keine allzu hohen Ansprüche gestellt werden, sollen die nach dem genannten Verfahren elektrolytisch gewonnenen Kupferrohre sehr weitgehenden Anforderungen an ihre mechanischen Eigenschaften genügen. Dies wird dadurch erreicht, daß der Kupferniederschlag während der Elektrolyse eine häufige Glättung unter gelindem Druck erfährt, wodurch die Kupferkriställchen auf das innigste ineinander verfilzt werden.

¹⁾ Vgl. Zeitschr. Elektroch. 9, 99 (1903).

Ausführung des Verfahrens ist die folgende: Zur Aufnahme des Bades werden in einem innen verbleiten Holzkästen. Als Anode dient seltener eine Lage Graphitgranalien am Boden des Bades; meist werden die Anoden zusammengesetzt aus einer Anzahl etwa 2 cm starker, kurzer, schalenförmiger Stücke aus Kupfer mit etwa 98% Feingehalt, bei dessen Auflösung sein Gehalt an Edelmetallen zurückbleibt und als Nebenprodukt gewonnen wird. Diese kleineren Anoden werden zu beiden Seiten von am Boden der Bäder hinlaufenden Stromzuführungen so befestigt, daß die ganze Anode einen nach oben offenen seitlichen Stromzuführungs berührten Teil eines Zylindermantels bildet (Fig. 67). Zusammen mit diesem sind die Kathoden angeordnet. Als solche dienen wagenförmige, zylindrische Walzen, welche um eine hölzerne Achse herum durch einen mit einer wachsartigen Masse hergestellt und, um ihre Oberfläche zu schützen, mit Stanniol umkleidet sind; dies wird, um die Ablösung des Kupfers zu erleichtern, noch graphitisiert. Die Achsen liegen auf Glaslagern auf, welche im Bade befinden, und werden in langsamer Umdrehung erhalten.

Stromzuführung bedingt die zu verkupfernden Walzen durch Stromzuführungen, welche gegen den Rand der Walzen gedrückt werden. Man arbeitete mit einer Stromdichte von 0,018 Amp/qcm, welche jetzt bis auf 0,025 Amp/qcm. Der Druck, über den gegeben werden, Angaben fehlen, nach der bestmöglichen Stromdichte eine Galvanoplastik-Lösung sein,

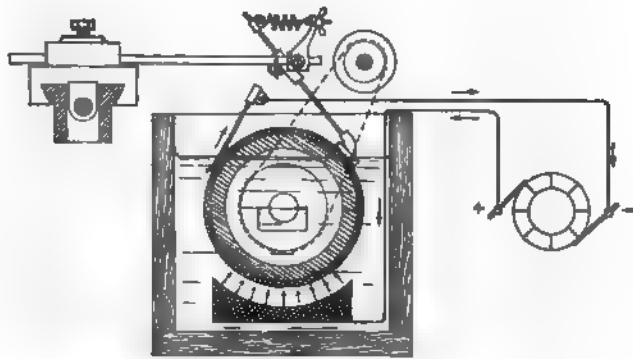


Fig. 67.

Spannung also mindestens 1,5 Volt betragen. In einem Bade wird gleichzeitig nach den Dimensionen der zu erzielenden Rohre eine größere oder kleinere derselben gleichzeitig und in Parallelschaltung hergestellt. Ist die Kathode mit einer dünnen Schicht von Kupfer bedeckt, so wird für den weiteren Verlauf der Kupferabscheidung die Glättvorrichtung in Bewegung gesetzt. Als diese ein Achatstück, welches von oben seitlich durch eine Feder gegen die Kathode gedrückt wird, und während diese rotiert, durch eine einfache Vorrichtung (Schraube ohne Ende nebst Umsteuerung) in der Längsrichtung der Rohre hin und her bewegt wird. Die Geschwindigkeit, mit der dies geschieht, wird so eingestellt, daß ein Achat immer wieder an derselben Stelle eines Rohres vorbeikommt, wenn diese inzwischen um $\frac{1}{80}$ mm sich verstärkt hat. Der Druck, den der Achat auszuüben hat, um die Ausbildung größerer Kupferkristalle zu vermeiden, ist ein gelinder, keinesfalls darf er groß genug sein, um die Kathode zu zerkratzen, sondern diese muß stets ein mattes Aussehen behalten. Ist ihr Durchmesser nach längerer, ununterbrochener Elektrolyse genügend verstärkt, so wird man die Kathodenwalze aus dem Bade, schmilzt durch Einstellen in Wasser den Kern heraus, entfernt das Stanniol und kann nun das Rohr unmittelbar oder erst, nachdem man es auf gewünschte Abmessungen auf einen Dorn gezogen hat, verwenden. Da die Zähigkeit des erzielten Rohres beim Ausziehen sehr starke Veränderungen in der Rohrweite zuläßt, kann man elektrolytisch nur wenige Abmessungen her; man hat Rohre bis zu 10 mm Durchmesser und bis zu 5 m Länge von höchster Festigkeit und Zähigkeit erhalten.

In ähnlicher Weise kann man auch für allerlei Druckzwecke, namentlich Kartendruckereien, eiserne Walzen elektrolytisch mit Kupfer überziehen, welche ebenso gleichmäßig und für die Arbeit des Kupferstechers geeignet erhalten werden wie gewalztes Kupfer.

Die ELMORE-GESELLSCHAFT betreibt diese Verfahren in Deutschland, England und Frankreich. Allein die deutsche Anlage in Schladern a. d. Sieg erzeugte im Jahre 1902 etwa 1200 Tonnen elektrolytische Kupferrohre.

3. Die Elektrolyse wässriger Lösungen in der Metallurgie.¹⁾

a) Allgemeines.

In der Metallurgie findet die Elektrolyse wässriger Lösungen eine sehr verbreitete und noch immer sich ausdehnende Anwendung, und zwar in zwei Richtungen. Einerseits kann die Elektrolyse die älteren metallurgischen Verfahren dadurch ergänzen, daß sie deren Produkte einer auf anderem Wege nicht oder nicht gleich einfachen oder nicht gleich wirksamen Raffination unterwerfen gestattet. Diese beruht darauf, daß bei der Lösung einer Anode, in welcher ein Metall überwiegt, edlere Fremdmetalle im Anodenschlamm verbleiben, während das in die Lösung übergegangene Hauptmetall aber als deren negativstes Kation an der Kathode niedergeschlagen wird, während positivere Fremdmetalle unter geeigneten Umständen vollständig im Elektrolyten verbleiben. Da diese Trennungen zumal die gedachte Auflösung der Anode, nach den oben (S. 211) über das allgemeine Verhalten von löslichen Anoden gemachten Angaben nur bei starkem Zurücktreten der Mengen der das Hauptmetall verunreinigenden Fremdstoffe glücklicherweise möglich sind, dient die elektrolytische Raffination nur als Schlußglied der üblichen metallurgischen Verfahren, findet aber unmittelbar auf Zwischenprodukte der Metallurgie, wie z. B. Konzentrationssteine und ähnliches, bisher keine technische Anwendung.

Andererseits aber liefert die Metallurgie unter gewissen Umständen lösliche Metallsalze, aus deren Lösungen unter Anwendung unlöslicher Anoden die betreffenden Metalle öfters mit Erfolg elektrolytisch abgeschieden werden.

Im folgenden seien die wichtigsten Anwendungen der Elektrolyse wässriger Lösungen in der Metallurgie nach den einzelnen in Frage kommenden Metallen besprochen.

b) Kupfer.

Elektrolytische Kupferraffination²⁾. In der Metallurgie des Kupfers hat man im Jahr 1884 die Elektrolyse in der Weise anzuwenden versucht, daß man im Verlauf der Kupfergewinnung erhaltener, wesentlich aus den Sulfiden von Kupfer, Blei und Eisen bestehender Konzentrationsstein zu Anoden gegossen und diese gegenüber einer schwefelsauren Lösung der Elektrolyse unterworfen wurden. Dieser Stein (z. B. mit 17,2% Cu, 23,7% Pb, 29,2% Fe, 21,0% S, 9,9% As) besitzt ein geringes Leitvermögen und erhielt den Strom mittels einzelner Kupferstreifen zugeführt. Bei unserer heutigen Kenntnis der theoretischen Grundlagen der hier in Frage kommenden Vorgänge hätte man den in größeren Anlagen in Cazarza in Norditalien und in Stolberg bei Aachen mit großen Geldopfern festgestellten Mißerfolg dieser Arbeitsweise ohne weiteres voraussagen können, da weder eine glatte Auflösung derartiger Anoden noch eine sichere und dauernde Gewinnung reinen Kupfers aus einem Elektrolyten zu erwarten ist.

¹⁾ W. HORCHERS, Elektrometallurgie 3. Aufl. 1903, Leipzig bei S. HIRZEL; s. a. C. SCHNABEL, Handbuch der Metallhüttenkunde, 2 Bde. 2. Aufl. 1901 u. 1904; Berlin bei JULIUS SPRINGER.

²⁾ ULKE, Die elektrolytische Raffination des Kupfers, deutsch von V. ENGELHARDT KNAPP (1904).

sich so rasch und so stark mit Verunreinigungen anreichert, wie es hier gehen muß.

In der Tat hat bisher die Elektrolyse nur für die Raffination eines schon etwa 98 bis 99% Cu angereicherten Rohkupfers technische Bedeutung erlangt¹⁾. Aus derartigen Anoden liefert die Elektrolyse bei Benutzung einer Kupfersulfatlösung als Elektrolyten ein Raffinatkupfer von fast völliger Reinheit (99,9% Cu) und demnach gesteigerter elektrischer Leitfähigkeit, also von besserer Beschaffenheit zumal für elektrotechnische Anwendungen, während im Anodenschlamm das im Rohkupfer verbliebene, anders nicht abzuscheidende Silber und Gold gewonnen wird und das Verfahren bezahlt macht.

In dieser Weise ist schon seit den 70er Jahren in Deutschland, England und Frankreich technisch gearbeitet worden, in Deutschland zumal in Mansfeld, Bitterfeld und der Norddeutschen Affinerie in Hamburg. 1892 betrug die Gesamtproduktion von Elektrolytkupfer 32000 Tonnen. Inzwischen war auch in Nordamerika die Kupferraffination technisch durchgebildet; hier hat sie besonders seit 1893 einen gewaltigen Aufschwung genommen. Schon in diesem Jahre wurden dort 37500 Tonnen Elektrolytkupfer erzeugt. In den folgenden Jahren entstanden weitere sehr bedeutende Anlagen, so daß in den Vereinigten Staaten im Jahre 1902 Elektrolytkupfer erzeugt wurde:

1894	57500	Tonnen,	das sind	36%	der amerikanischen Kupferproduktion
1895	87000	"	"	50%	"
1896	124850	"	"	60%	"
1899	150000	"	"	60%	"
1902	231300	"	"	77%	"

Daneben wurden 1902 aus dem Anodenschlamm 750000 kg Silber und 9500 kg Gold gewonnen²⁾; der derzeitige Wert dieser Edelmetalle, d. h. der außer der Verbesserung des Kupfers erzielte volkswirtschaftliche Gewinn, beziffert sich auf etwa 37 Millionen Mark.

Auf die Möglichkeit der elektrolytischen Kupferraffination wies schon 1847 MAXIMILIAN HERZOG VON LEUCHTENBERG auf Grund seiner Versuche hin. Nachdem durch den Bau größerer Dynamomaschinen diese Möglichkeit zur technischen Verwirklichung gelangt war, wurden die wissenschaftlichen Grundlagen für die Erzeugung von Reinkupfer aus Rohkupfer durch Versuche von M. KILIANI³⁾ eingehend festgestellt. Unter Hinzuziehung der oben für den Verlauf der Kupfersulfatelektrolyse gemachten Angaben erscheint der Sachverhalt folgendermaßen:

Im Anodenkupfer kommen als Verunreinigungen in Betracht: Kupferoxydul, Kupfersulfür, Selen, Tellur, Gold, Platin, Silber, Wismut, Antimon, Arsen, Blei, Nickel, Kobalt, Eisen und Zink.

Von diesen Stoffen gehen Nickel, Kobalt, Eisen und Zink als elektropositivere Metalle vollständig mit dem Kupfer der Anode in den Elektrolyten über, als welchen wir eine durch Kupfervitriol und auch durch Schwefelsäure normale Lösung annehmen wollen. Die genannten vier Metalle besitzen gegen ihre 1-normalen Sulfatlösungen so viel (um mindestens 0,75 Volt) positivere Potentiale als das Kupfer, daß sie sich im Elektrolyten erheblich anreichern können, ohne daß die Gefahr ihres Überganges in den Kathodenniederschlag eintritt. Das ist der Fall trotz des Umstandes, daß, während diese Metalle an der Anode sich lösen, die ihnen äquivalente Menge von Kupfer an der Kathode den Elektrolyten verläßt, dieser also in dem Maße an Kupfer ärmer werden muß, als er an positiven Metallen sich anreichert.

Kupferoxydul bleibt zum Teil im Anodenschlamm, zum anderen Teil geht es in Lösung; Kupfersulfür, Selen, Tellur aber bleiben an der Anode ungelöst,

¹⁾ Vgl. aber W. BORCHERS, R. FRANKE, E. GÜNTHER, D. R. P. 160046 (1904).

²⁾ Electroch. Ind., 1, 240 (1903).

³⁾ Berg- u. Hüttenmännische Zeitschr. 1885, 249, 260, 273.

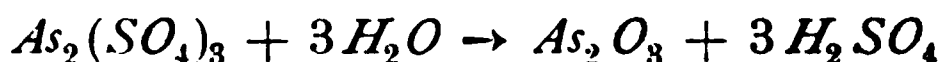
ganz so wie es die Edelmetalle Gold, Platin und Silber tun. Von letzteren kommen die beiden erstgenannten nur in Spuren, das Silber nur ganz ausnahmsweise mehr als 0,3%, oft unter 0,1%, im Anodenkupfer vor, so daß es schon hoher Stromdichten bedarf, daß erhebliche Mengen Silbers anodisch in Lösung gehen, die dann natürlich auf der Kathode wieder niedergeschlagen werden. Spurenweise gelangt im technischen Betriebe freilich stets etwas Silber in das Kathodenkupfer, und zwar wohl weniger durch anodische Auflösung als dadurch, daß Schlammteilchen in den Elektrolyten gelangen und hier mechanisch an der Kathode gelangen oder, wenn sie zwischen den Elektroden sich befinden, sich als Mittelleiter verhalten und dadurch teilweise in Lösung gehen.

Für die Zusammensetzung des Anodenschlammes ist nun noch von großer Bedeutung die oben schon erwähnte sekundäre Abscheidung von Kupfer an der Anode, welche, wie E. WOHLWILL¹⁾ feststellte, und wie oben (S. 260) theoretisch begründet wurde, einen um so größeren Kupfergehalt im Anodenschlamm veranlaßt, je niedriger die Stromdichte und je höher Säuregehalt und Temperatur des Elektrolyten sind.

Außer der Entstehung des Kupferpulvers im Anodenschlamm bewirkt Kuprosulfatbildung an der Anode, wie schon erwähnt (S. 260), einen Verbrauch von Schwefelsäure im Elektrolyten, also eine Steigerung der Badspannung infolge der Leitfähigkeitsverminderung, sowie eine Vermehrung des Kupfersulfatgehaltes des Bades auf Kosten von Anodenkupfer. Ob letzterer Konzentrationsanstieg wieder durch das Inlösungsgehen der positiveren Bestandteile der Anode bewirkt Herabminderung des Kupfersulfats ausgeglichen werden kann, hängt von der Menge jener Verunreinigungen ab.

Die größten Schwierigkeiten für die Kupferraffination bieten Wismut, Antimon und Arsen. Die Potentiale dieser Metalle sind bisher nur einmal von B. NEUMANN bestimmt worden, und zwar gegen Lösungen, welche er dadurch erhielt, daß er je 1 Grammäquivalent von Antimonchlorid, Wismutsulfat und Arsenchlorid zu 1 Liter mit Wasser zu lösen suchte; da hierbei eine reichliche Abscheidung von basischen Salzen bzw. von arseniger Säure stattfindet, sind die verbleibenden Lösungen in bezug auf die Metallionen erheblich verdünnt, was zwar bei den einzelnen Metallen in verschiedenem Maße. Dabei ergab sich E_h bei *Sb* — 0,10 Volt, bei *Bi* — 0,21 Volt, bei *As* — 0,27 Volt, während $Cu/n-CuSO_4$ — 0,308 Volt beträgt. Diese Werte sind nach der Art ihrer Feststellung nicht gut untereinander vergleichbar, zeigen vor allem nicht die wirkliche Reihenfolge der Potentiale bei gleicher Ionenkonzentration. Sie zeigen aber, wie nahe selbst bei kleiner Ionenkonzentration *Sb*, *Bi* und *As* dem Potential des Kupfers gegen seine normale Sulfatlösung stehen. Daraus folgt, daß, sobald auch nur einigermaßen größere Mengen von ihren Ionen im Elektrolyten auftreten, sehr leicht auch diese Metalle sich auf der Kathode mit dem Kupfer niederschlagen können, zumal wenn das Potential der Kathode infolge Verarmung an Cu^{++} in ihrer Nähe etwas ansteigt. Tritt Mitabscheidung jener Metalle ein, so nimmt das Elektrolytkupfer statt der ihm sonst eigenen schönen hellroten Farbe ein mißfarbiges Aussehen an oder bekommt schwarze Streifen und zeigt große Sprödigkeit.

Von den genannten drei Metallen geht das Arsen in Gestalt von arseniger Säure in den schwefelsauren Elektrolyten über. Da die hydrolytische Spaltung des hier zunächst möglichen Arsensulfates:



eine annähernd vollständige ist, so entspricht dem anwachsenden Arsengehalt des Elektrolyten außer einer Verminderung des Kupfersulfats eine Konzentrationserhöhung der Schwefelsäure. Bei stärkerer Anreicherung von arseniger Säure in

¹⁾ Zeitschr. Elektroch. 9, 311 (1903).

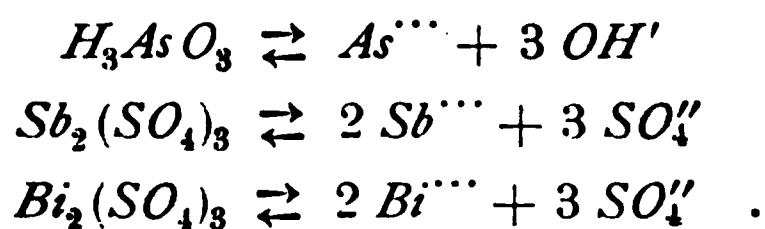
kann letztere wohl auch zu Arsensäure anodisch oxydiert werden. Eine Menge dieser Säuren geht in Gestalt von arsenigsauren oder arsen-salzen der basischen Bestandteile des Elektrolyten in den Anodenschlamm über.

Das Antimon geht zunächst als dreiwertiges Ion in Lösung. Da aber in normaler Schwefelsäure nur eine verhältnismäßig kleine Menge des Antimonsulfats der Elektrolyse widersteht, fällt ein guter Teil des Antimons als basisches Antimonsulfat, als Antimonoxyd alsbald wieder aus und bleibt im Anodenschlamm zurück, auch hier wieder etwas Antimonsäure bzw. antimonsaure Salze enthalten kann. Hydrolyse des Antimonsulfats vermehrt wieder den Gehalt des Elektrolyten an freier Säure, der Übergang des basischen Sulfats in den Schlamm aber vermindert die SO_4^{--} -Konzentration, und die Entstehung von Antimonverbindungen an der Anode wiederum den Kupfergehalt der Lösung.

Vom Wismut gilt im wesentlichen dasselbe wie vom Antimon, da auch sein Sulfat nur in geringer Konzentration in normaler Schwefelsäure löslich ist; es geht zum größeren Teil als basisches Sulfat in den Anodenschlamm über. Der Unterschied in der Verteilung zwischen Elektrolyt und Anodenschlamm, den *As*, *Sb*, *Bi* erfahren, wenn sie aus einer Kupferanode sich lösen, erhellt folgender analytischer Bestimmung:

	Eine Anode enthält	davon gingen in den Elektrolyten	in den Anodenschlamm
<i>As</i>	0,0586%	77,10%	22,90%
<i>Sb</i>	0,0651%	38,86%	61,14%
<i>Bi</i>	0,0320%	21,78%	78,22%

Um die eben genannten drei Metalle aus dem Kathodenkupfer fern zu halten, hat man nach der Theorie dafür zu sorgen, daß ihre Potentiale gegen den Elektrolyten positiver bleiben als das angewandte Kathodenpotential. Hierzu bietet sich zunächst der Weg, daß man einen möglichst kleinen Teil dieser in Lösung übergetretenen Metalle in die Ionen übergehen läßt. Die hier in Betracht kommenden elektrolytischen Dissoziationen sind die folgenden:



Von diesen Gleichgewichten werden die beiden letzteren vor allem durch die SO_4^{--} -Konzentration der Lösung beherrscht. Da diese aber bei der ge-
gen Dissoziation der Metallsulfate wesentlich durch die freie Schwefelsäure be-
steht, so ist ein richtiger Betrag von deren Konzentration sehr wichtig
für die Fernhaltung von *Sb* und *Bi* aus dem Kathodenkupfer. Freilich be-
steht eine höhere H^+ -Konzentration im ersten Gleichgewicht eine Steigerung der
 OH^- -Konzentration, doch kann dies nicht viel ausmachen, da *As* viel weniger
als *Sb* und *Bi* zur Ionenbildung neigt. In der Tat ist eine bestimmte Menge
Antimon im Elektrolyten weniger gefährlich, als z. B. die gleiche Menge Antimon.
Um gerade letzteres für die Kupferraffination besonders leicht störendes Metall dem
Elektrolyten tunlichst fernzuhalten, erteilt man dem Bade einen gewissen kleinen
Chloridgehalt von 0,003 bis 0,006% an gebundenem Chlor¹⁾, welcher das Ausfallen
des sehr schwer löslichen basischen Antimonchlorids hervorruft und, soweit er
in dem zur Herstellung des Elektrolyten benutzten Wasser vorhanden ist,
durch Zusatz von Salzsäure oder Kochsalz dem Bade erteilt wird. Dabei hat man
darauf zu achten, daß der Cl^- -Gehalt des Bades jene Grenzen nicht über-

¹ Vgl. F. HABER, Zeitschr. f. Elektroch. 9. 389 (1903).

steigt, da anderenfalls das Kathodenkupfer nadlich auswächst, was zu Kurzschluß Anlaß geben kann¹⁾.

Ein weiterer Weg zur Verkleinerung der durch *As*, *Sb* und *Bi* der Kupferaffination bereiteten Schwierigkeiten besteht darin, daß man ihre Mengen an Anodenkupfer tunlichst vermindert. Hierfür sind durch die Art der Herstellung des Rohkupfers gewisse Grenzen gezogen, da die Erze niemals frei sind von jenen Elementen. Ihre Abscheidung ist eine nicht sehr weitgehende, wenn Schwarzkupfer im Flammofen gar gemacht wird, wie es bei der in Deutschland und England betriebenen Kupferarbeit geschieht. Wird aber, wie es in Nordamerika bei der Kupfergewinnung geschieht, der Kupferstein im Konverter (nach Art der Bessemer Birne) unmittelbar auf Schwarzkupfer verblasen, so wird hierbei wohl infolge der erreichten höheren Temperatur und des gründlichen Durchrührens des geschmolzenen Metalls zumal Arsen und Antimon sehr weitgehend aus dem Kupfer entfernt²⁾. Die folgenden Analysen einiger Anoden einerseits vom Flammofen, andererseits vom Konverter sollen dies belegen.

	Kupfer vom Flammofen		Kupfer vom Konverter	
	I	II	III	IV
<i>Cu</i>	98,868 %	99,3 %	98,02 %	99,2 %
<i>Ag</i>	0,109 %	0,34 %	0,2 %	0,24 %
<i>Au</i>	0,0007 %	—	0,007 %	0,02 %
<i>Pb</i>	0,076 %	0,009 %	0,11 %	—
<i>Bi</i>	0,090 %	0,032 %	—	—
<i>As</i>	0,392 %	0,059 %	0,016 %	0,02 %
<i>Sb</i>	0,345 %	0,065 %	0,02 %	0,007 %
<i>Fe</i>	0,054 %	—	0,161 %	0,01 %
<i>Ni</i>	0,016 %	—	0,042 %	—
<i>Zn</i>	—	—	0,016 %	—
<i>Se + Te</i>	—	0,0098 %	0,048 %	—

Für die Aufrechterhaltung des richtigen Kathodenpotentials kommt die Konzentration des Elektrolyten und die kathodische Stromdichte in Betracht. Die erstere wählt man, um nicht allzuviel des teuren Kupfers anzuwenden, und um der Lösung reichlichen Schwefelsäurezusatz und damit ein gutes Leitvermögen erteilen zu können (S. 259, 261), gewöhnlich nicht erheblich über oder unter der einer $\frac{3}{8}$ bis $\frac{4}{8}$ normalen (125 bis 164 g $Cu SO_4$, 5 H_2SO_4 31,8 bis 39,7 g *Cu* im Liter enthaltenden) Kupfersulfatlösung, und macht durch freie Schwefelsäure etwa doppeltnormal (90 bis 100 g in 1 Liter).

In weiteren Grenzen kann man mit der Stromdichte wechseln; in der Regel wählt man also das wichtigste Mittel, um das Kathodenpotential in gewünschter Höhe zu erhalten. Die Stromdichte ist bestimmend für die Zeit, welche man zur Raffination einer gegebenen Anode braucht; je länger diese im Bade sich befindet, um so größer ist der Zinsverlust an dem von den Anoden repräsentierten Kapital. Deshalb sucht man nach Möglichkeit die Stromdichte zu steigern. Damit aber wird auch das Kathodenpotential immer positiver und die Gefahr des Übergehens von Arsen oder Antimon in das Elektrolytkupfer immer größer. Bei gegebenem Elektrolyten wird man offenbar mit der Stromdichte um so

¹⁾ Vgl. E. WOHLWILL bei W. BÖRCHERS, Elektrometallurgie, 3. Aufl. S. 202—206

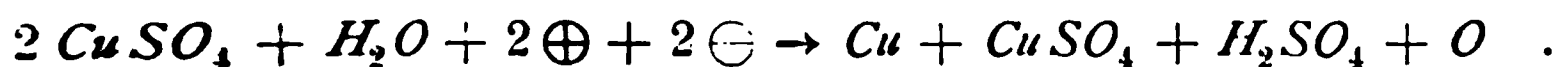
²⁾ In dichtbevölkerten und gut angebauten europäischen Ländern ist die Anwendung des Konverters zum Verblasen des Kupfersteins untunlich, da die gewaltigen Mengen an stromender schwefeliger Säure bei der großen Geschwindigkeit, mit der sie entstehen, zurzeit nicht aufzuarbeiten sind, deshalb in die Atmosphäre entlassen werden und allen Pflanzwelt weit um die Kupferhütte vernichten.

können, je reiner von Arsen, Antimon und Wismut die Anoden sind. End KILLIAN fand, daß für die von ihm benutzten Anoden, deren Zusammensetzung wohl kaum günstiger war, als obigem Kupfer I entspricht, die kathodische Stromdichte nicht über 0,002 bis 0,003 Amp/qcm (20 bis 30 Amp/qm) hinausgehen soll, kann man mit Anoden wie Nr. III und IV die Stromdichte bis auf 5 bis 0,018 Amp/qcm (150 bis 180 Amp/qm) steigern. Daß solche oberen Grenzen der Stromdichte umso eher mit reinen Kupferrückschlägen vereinbar sind, je besser durch gute Laugenbewegung eine zu starke Verarmung der Kupferionen an der Kathode vermieden wird, hat auch schon KILLIAN dargetan, Einklang mit den Forderungen der heutigen Theorie.

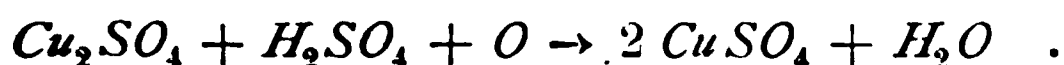
Für die Badspannung, mit welcher diese Stromdichten erreichbar sind, kommt hier wesentlich der Widerstand des Elektrolyten in Betracht. Einen verhältnismäßig niedrigen Wert desselben bedingt der Gehalt des Bades an freier Schwefelsäure. Da man diese nicht gern erheblich über die oben angegebene Grenze hinaus steigert, um nicht ein Auskristallisieren von Kupfersulfat auf der Oberfläche herbeizuführen, ist der einzig gangbare Weg, auf dem die Badspannung niedriger ist, in der Steigerung der Temperatur des Elektrolyten zu suchen. Aber auch hier sind durch die Natur der elektrolytischen Prozesse bestimmte Grenzen gesteckt. Je weiter nämlich die Temperatur des Bades gesteigert wird, um so mehr machen sich die durch Kuprosulfatbildung zumal an der Oberfläche hervorgerufenen Störungen bemerkbar, um so mehr überwiegen die dadurch bedingte Vermehrung des Kupfersulfats und Verminderung der Schwefelsäure etwa in entgegengesetzter Richtung wirksamen Einflüsse. Die Wirkung der Temperatursteigerung auf den Verlauf der Kupferraffination wird durch folgende Tabelle erläutert, welche einer sehr eingehenden Arbeit von F. J. SCHWAB und KILLIAN¹⁾ entnommen sind. Als Elektrolyt diente dabei eine Lösung mit 16% $0,5 H_2O$ und 9% H_2SO_4 , als Anode reines Kupfer, aufgewandt wurden jeweils 3 Amp/Std., Stromdichte 0,02 Amp/qcm.

Temperatur	Gewichtsverlust der Anode	Gewichtszunahme der Kathode	Badspannung bei 1 cm Elektrodenentfernung
20°	3,5180 g	3,4840 g	0,25 Volt
50°	3,6361 "	3,5537 "	0,134 "
70°	3,6594 "	3,4672 "	0,098 "
90°	3,7935 "	3,3974 "	0,078 "

Die auf der Entstehung des Kuprosulfats beruhende Änderung in der Zusammensetzung des Elektrolyten kann man sehr einfach dadurch beseitigen, daß man die Lösung in einem der Bäder, die sie zu durchlaufen hat, mit unlöslichen Anoden, zweckmäßig mit Bleianoden, elektrolysiert. Die Summe der in einem solchen Bade erfolgenden Elektrodenvorgänge entspricht der Gleichung



Entstehung des Kuprosulfats hat aber vorher den Elektrolyten im Sinne der Zusammensetzung verändert:



In einem mit unlöslichen Anoden versehenen Bade bekommt also die Lösung ihren Schwefelsäuregehalt wieder, während das überschüssige, in ihr angereicherte Kupfer hier entzogen wird. Ein solches Bad verbraucht aber mindestens 2 Volt, also sehr viel mehr als ein mit Kupferanoden arbeitendes Bad. Je geringer nun infolge der hohen Temperatur des Elektrolyten solch ein Regene-

¹⁾ Journ. Phys. Chem. 7. 493 (1903).

rierungsbad einzuschalten wäre, um so mehr von der durch den verkleinerten Badwiderstand ersparten Spannung muß man wieder zusetzen. Daraus folgt keineswegs eine sehr hohe Badtemperatur die günstigste ist; es hat sich für technische Zwecke am geeignetsten erwiesen, bei etwa 40 bis 60° zu arbeiten.

Während die Veränderungen des Elektrolyten, welche durch die Kupfersulfatbildung hervorgerufen werden, in der beschriebenen Weise von Zeit zu Zeit zu beseitigen sind, häufen sich die aus den Anoden stammenden elektrotiveren Verunreinigungen, insbesondere Eisen, Arsen und Antimon immer an, und der Elektrolyt muß schließlich erneuert werden. Dies hat um so häufiger zu geschehen, je reicher die Anode an den fraglichen Elementen, und je höher die Stromdichte ist.

Hiernach sind die Grundsätze für die Ausführung der elektrolytischen Kupferrefination gegeben und theoretisch geklärt. Über die Einzelheiten der Arbeitsweise liegen vor allem über einige großen amerikanischen Werke zuverlässige Angaben vor²⁾ während wir über die heimischen Betriebe verhältnismäßig schlecht unterrichtet sind.

Bei der Einrichtung und Schaltung der Bäder kommen zwei Systeme in Anwendung: das der Parallelschaltung oder das Multiplensystem und das der Reihenschaltung oder das Seriensystem. Bei dem ersteren sind alle Kathoden und alle Anoden desselben Bades unter sich parallel geschaltet, bei dem letzteren wirkt die Hauptmenge der Elektroden als Mittelleiter (S. 45), und nur die erste und letzte jedes Bades ist mit der Stromzuführung verbunden, so daß die Elektroden als hintereinander geschaltet erscheinen. In beiden Systemen werden eine große Zahl von Bädern, oft mehrere Hundert, hintereinander geschaltet, und es wird je eine solche Reihe von je einer Dynamomaschine mit Strom versorgt.

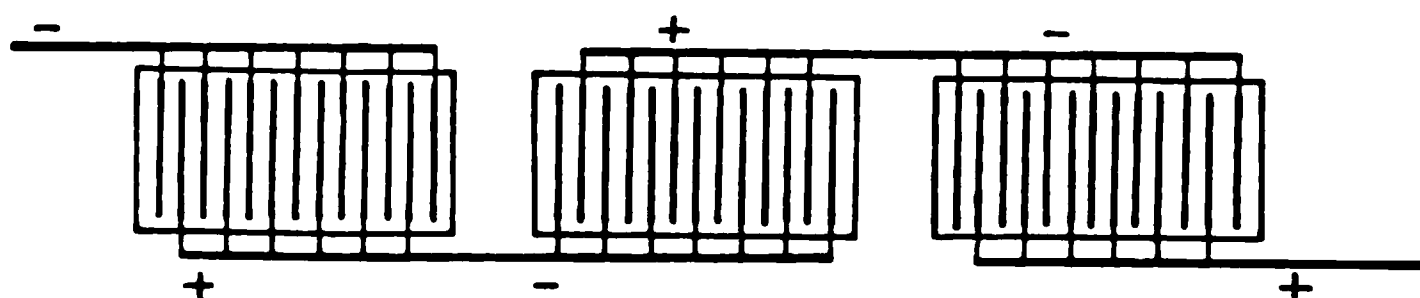


Fig. 68.

Beim Multiplensystem, dessen Schaltung durch nebenstehende Zeichen (Figur 68) schematisch dargestellt ist, bestehen die Bäder aus gestreckten rechteckigen Holzkästen, welche innen mit Blei ausgeschlagen sind. Auf der Längsseite der Bäder laufen, von der Bleiauskleidung gut isoliert, die Stromzuführungsschienen auf der einen Seite für die Kathoden, auf der anderen für die Anoden. Quer über das Bad laufen Schienen aus Kupfer bzw. verkupferten Eisen, welche abwechselnd mit der Kathodenleitung verbunden und von der Anodenleitung isoliert bzw. umgekehrt angeschlossen sind, und über welche an Bügeln die senkrecht in das Bad hängenden Elektroden befestigt sind. Als Kathoden dienen Bleche aus Elektrolytkupfer, welche in besonderem Bade auf gewöhnlichem Kupfer niedergeschlagen und dann von diesem abgehoben wurden. Die Anoden bestehen aus rechteckigen, 25 bis 75 mm dicken und bis 0,5 qm großen Platten, welche aus dem nach Verlassen des Flammrohres bzw. des Konverters meist noch durch oxydierendes Schmelzen und darauf folgendes Polieren weiter gereinigten Rohkupfer gegossen sind³⁾. Zu ihrer Befestigung an den Querschienen versieht man sie

¹⁾ Vgl. auch W. BANCROFT, Zeitschr. Elektroch. 10, 16 (1904).

²⁾ F. HABER, Zeitschr. Elektroch. 9, 384—390 (1903); H. O. HOFMANN, Elektroch. 1, 416 (1903); C. T. HUTCHISON, ebenda 2, 13 (1904). Vgl. auch die oben zitierte Monographie von TITUS ULKE.

³⁾ Die hierzu viel benutzte Walkersche Maschine s. bei W. BORCHERS, Elektrometallurg S. 214.

aken, andererseits gibt man ihnen auch seitliche Fahnen, mit deren einer sie mittelbar auf der Stromzuführung aufliegen, so daß man die zum Tragen der Anoden erforderlichen Querschienen weglassen kann. Durch solche Anordnung wird aber das Gewicht des unangegriffenen bleibenden Anodenrestes erheblich erhöht. Es befinden sich stets eine größere Anzahl Kathoden und Anoden in denselben Bädern, welches z. B. bei 20 Anoden von je 0,5 qm Größe, also je 10 qm wirksamer Oberfläche, bei der Stromdichte von 180 Amp/qm 3600 Ampere abnehmen würde. Die einander gegenüberstehenden Elektroden sind gewöhnlich bis 5 cm voneinander entfernt, und die Badspannung beträgt bei Stromdichten von 20 bis 180 Amp/qm und bei 40 bis 50° 0,25 bis 0,30 Volt. Die technisch erreichte Stromausbeute beträgt etwa 95%; der Verlust kommt wesentlich auf Lebenschlüsse. Da erfahrungsgemäß bei guten Anlagen 20 bis 25% der Maschinenleistung in den Leitungen zwischen der Maschine und den Elektroden verloren gehen, so braucht man für 1000 kg Elektrolytkupfer etwa 300 Kilowattstunden, d. h. für je eine Tonne pro Tag hat die Maschine 12,5 Kilowatt zu leisten¹⁾, und zwar für je 100 hintereinander geschaltete Bäder mit 33 Volt im Mittel.

Die Bäder werden sehr sorgfältig durch Aufsetzen auf starke Glasstücke oder gebrannte Ziegel von Erdschluß isoliert aufgestellt und der Laugen-zirkulation zu Liebe treppenförmig übereinander angeordnet. Die Lauge fließt aus einem Vorbehälter, in welchem sie durch Dampfschlangen auf die gewünschte Temperatur gebracht wird, in das oberste Bad, durchströmt dieses langsam (bei 100 Amp/qm 13,5, bei 400 Amp/qm 27 Liter pro Minute) und fließt dann in das nächste Bad über, wobei jedesmal beim Laugeneintritt für gute Verteilung des Flüssigkeitsstrahls durch ein Bleisieb gesorgt wird. Um zu starke Abkühlung zu vermeiden, wird der Elektrolyt stets nach Durchströmen weniger Bäder zum Sammelgefäß zurückgepumpt (wobei Steinzeugpumpen sehr zweckmäßig sind) und wieder angewärmt. Außerdem wird, um ein allzu schnelles Anreichern der Verunreinigungen zu verhüten, täglich vom gesamten Laugenvolumen ein bestimmter Teil entfernt und durch neue, reine Lauge ersetzt, während die entnommene Lösung auf reines Kupfervitriol verarbeitet wird, welcher zur Gewinnung von neuem Elektrolyten dient. Wie oben schon bemerkt, muß in der Reihe der Bäder der Elektrolyt eines oder mehrere solcher mit Bleianoden durchfließen, in welchen bei 2,5 Volt die verbrauchte Schwefelsäure regeneriert und die Konzentrationssteigerung des Kupfervitriols wieder beseitigt wird.

Die Elektroden bleiben so lange (meist 3 bis 4 Wochen) im Bade, bis von den Anoden nur ganz dünne Bleche übrig sind. Alsdann werden die Anodenreste von dem an ihnen haftenden Schlamm abgespült, entfernt und wieder eingeschmolzen, die Kathoden herausgenommen und zu Barren gegossen, und der Anodenschlamm, welcher auf dem Boden der Bäder sich gesammelt hat, nach Ablassen des Elektrolyten aus den Bädern herausgespült, gewaschen und zur Weiterverarbeitung gegeben. Hierauf wird das Bad mit neuen Elektroden und neuem Elektrolyten beschickt.

Beim Seriensystem, wie es HAYDN ausgearbeitet hat, und dessen Schaltung durch Figur 69 schematisch angedeutet wird, bestehen die Bäder aus Schieferplatten. Die Elektroden werden mit ihren Längsseiten in Holzleisten eingelegt und mit diesen zwischen die Längswände einer Zelle dicht hintereinander eingeklemmt, so daß sie nur um die Breite einer Holzleiste, d. h. um etwa 1 cm auseinanderstehen, wie es die umstehende Figur 70 anzeigt. Jede einzelne Zelle bekommt mehr als 100 solcher Elektroden. Die an einem Ende befindliche Kathode ist aus Kupfer,

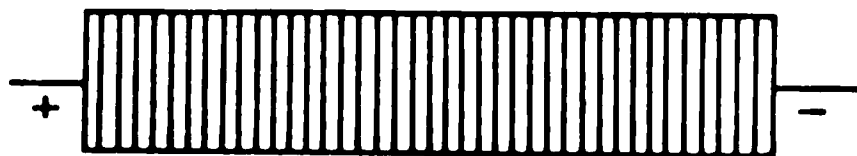


Fig. 69.

¹⁾ Die gesamte zur Raffination von 1 Tonne Kupfer erforderliche Kraft ist hierdurch noch nicht gegeben, da zur Laugenbewegung und -erwärmung sowie zum mechanischen Transport der Anoden und Kathoden sowie endlich für deren Einschmelzen noch Kraft erfordert wird.

	I	II	III
<i>Cu</i>	99,9937%	99,95 %	99,96 %
<i>As</i>	—	0,0012%	0,0009%
<i>Sb</i>	0,0008%	0,0033%	0,0023%
<i>Ag</i>	0,0040%	0,0003%	0,0001%.

Als zweites Produkt wird der die Edelmetalle des Rohkupfers enthaltende Schlamm gewonnen, dessen Zusammensetzung durch folgende Analysen bezeichnet ist:

	I ¹⁾	II ¹⁾	III	IV
<i>Cu</i>	11,010%	13,820%	41,0 %	18,0 %
<i>Ag</i>	53,894%	55,150%	21,0 %	45,0 %
<i>Au</i>	0,296%	0,198%	0,05%	0,114%
<i>Pb</i>	0,910%	2,070%		
<i>Bi</i>	3,930%	0,340%		
<i>Sb</i>	6,250%	2,440%		
<i>As</i>	2,107%	1,090%		
<i>Se</i>	0,394%	0,718%		
<i>Te</i>	1,174%	0,892%		
<i>SO₄</i>	5,268%	10,680%		
<i>H₂O</i>	2,365%	2,604%		
<i>Fe</i>		0,800%		

Von den hier angegebenen Materialien wurden Schlamm III und IV bei der gleichen Art der Elektrolyse erhalten, nur mit dem Unterschiede, daß Schlamm III unmittelbar vom Konverter kam, die zu IV aber zunächst noch geschmolzen und gepolt wurde, wodurch sie eine gleichmäßigere Struktur erhielt und gleichmäßiger, ohne starken Abfall, gelöst wurde. Die Stromausbeute bei der Gewinnung obiger Schlämme war stets eine hohe; bei der früher in europäischen Raffinerien allgemein üblichen, niedrigen Stromdichte dürfte Kupfergehalt stets erheblich über den bei I, II und IV herrschenden Werten sein.

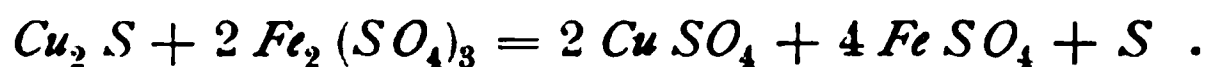
Die Aufarbeitung des Anodenschlammes geschieht in der Weise, daß er durch Einblasen von erhitzter Luft mit Schwefelsäure 1 : 4 gekocht wird, bis das Kupfer, Arsen, Bismut und Antimon möglichst gelöst sind. Die letzten Anteile von Bismut und Antimon werden zusammen mit Blei auf einem Treibherd verschlackt. Die zurückbleibenden Edelmetalle werden durch schmelzenden Salpeter von Selen und Tellur entfernt und gelangen dann in die elektrolytische Silberscheidung. Die als Nebenprodukt gewonnenen selensauren Salze finden in der Glasfabrikation reichliche Verwendung, da die vom Selen dem Glase erteilte Rosafärbung sehr vollkommen und elementär mit dem Eisengrün ist und daher ein ausgezeichnetes Entfärbungsmittel für Glas bildet. Für das in nicht unerheblichen Mengen als Nebenprodukt anfallende Tellur hat sich eine Nutzanwendung allem Anschein nach noch nicht gefunden.

Die elektrolytische Abscheidung des Kupfers aus seinen Lösungen mit Anwendung unlöslicher Anoden ist vielfach versucht worden, doch mit beschränktem Erfolge. Nachdem die Versuche, Kupfersteine unmittelbar als sich lösende Anode²⁾ zu benutzen, gescheitert waren, gingen SIEMENS und HERMANN dazu über, Kupferkies auszulaugen und der erhaltenen Lösung unter Verwendung von Kohleanoden elektrolytisch ihren Kupfergehalt zu entziehen.

¹⁾ E. KELLER, Journ. Americ. Chem. Soc. 19. 778 (1897).

²⁾ Über das Verhalten von Anoden aus Kupfersulfid s. J. EGLI, Zeitschr. anorg. Ch. 30, 18 (1897); J. BERNFELD, Zeitschr. phys. Ch. 25, 46 (1898).

Das Verfahren¹⁾ war als das folgende gedacht: Der Kupferkies $3 Cu_2 S$, $Fe_2 S_3$ wird in feingepulvertem Zustande vorsichtig so weit abgeröstet, daß er aus Kupfersulfür und kaum löslichem Eisenoxyd besteht, und wird alsdann mittels einer stark sauren Lösung von Ferrisulfat ausgelaugt, wobei sich folgende Umsetzungen abspielen:



Die filtrierte Lösung wird in die Bäder gepumpt. Diese sind flache verbleite Holzkästen, in welchen die Elektroden horizontal liegen. Die Kathoden sind auf der unteren Seite von Brettern befestigte Kupferbleche. Die unter ihnen am Boden des Bades befindlichen Anoden bestehen aus einer Reihe von parallelen Kohlenstäben, welche an ihren Enden durch zwei Bleileisten zusammengehalten werden und den Strom zugeführt erhalten. Zwischen den Elektroden ist ein Diaphragma aus Juteleinwand ausgespannt. In solchem Bade wird an der Kathode der Elektrolyt entkupfert, während an der Anode das Ferrosulfat der Lösung zu Ferrisulfat oxydiert wird. Durch diesen Vorgang kommt es an der Anode nicht zur Sauerstoffentwicklung, und es wird so viel an Spannung gespart, daß die Badspannung bei 0,7 Volt zu halten ist. Da nun hierbei das für die Auslaugung erforderliche Ferrisulfat zurückgebildet ist, kann der Elektrolyt ohne weiteres zum Auslaugen neuen Erzes verwendet werden, er beschreibt also einen fortwährenden Kreislauf.

So sinnreich dies Verfahren, das auch im kleinen Maßstabe gut verlief, erdacht ist, so hat es sich doch nicht im Großbetriebe bewährt. Einerseits ist wohl kaum die Röstung glatt in der gedachten Weise durchzuführen, es kann auch Kupferoxyd entstehen, welches allmählich die Schwefelsäure neutralisiert, und basisches Ferrisulfat fällt; vor allem aber sind die Arbeit des Auslaugens des Röstgutes und das Filtrieren des Schlammes Vorgänge, deren Geschwindigkeit keineswegs beliebig hoch gesteigert werden kann, sondern an ihre eigenen, bestimmten Gesetzmäßigkeiten gebunden ist. Für die Elektrolyse dagegen, welche mit konstanter Stromstärke durchzuführen ist, muß in jedem Augenblick ein bestimmtes Lösungsvolumen von immer gleicher Konzentration geliefert werden. Ist dies nicht der Fall, so entsteht an der Kathode unreines Kupfer oder Wasserstoff, und an der Anode wird Sauerstoff frei, zerstört die Anode, und die Badspannung steigt sehr erheblich. Die für das Verfahren kennzeichnende innige Verknüpfung zweier in ihren Gesetzen so verschiedenen Vorgänge wie der der Erzlaugerei und der Elektrolyse dürfte wesentlich seine Erfolglosigkeit im großen veranlaßt haben.

Das gleiche dürfte über ein Verfahren von HÖPFNER zu sagen sein. Hierbei wird beabsichtigt, Kupfersulfür mit Hilfe einer Kupferchlorid enthaltenden Kochsalzlösung aufzulösen: $2 Cu Cl_2 + Cu_2 S = 4 Cu Cl + S$; das entstandene Kupferchlorür wird durch das Chlornatrium in Gestalt eines komplexen Salzes in Lösung gehalten; diese wird durch Kupfer von einem kleinen Silbergehalt befreit, worauf durch Kalk andere fremde Metalle als Hydroxyde niedergeschlagen werden. Die Bäder sind durch ein Diaphragma in Kathoden- und Anodenraum geteilt. Der Elektrolyt durchfließt erst alle Kathodenabteile und gibt hier einen Teil seines Kupfers ab, und zwar, da dieses wesentlich in einwertiger Form vorhanden, auf eine bestimmte Stromstärke in etwa doppelt so großer Menge als aus Sulfatlösung²⁾. In den Anodenabteilen wird das verbliebene Kupferchlorür in Kupferchlorid verwandelt und dadurch die Badspannung auf 0,8 Volt gehalten und dem Elektrolyten sein Lösungsvermögen für Kupfersulfür wieder erteilt. Es ist also auch hier an einen dauernden Kreislauf der Lösung zwischen Laugerei und Elektrolyse gedacht.

¹⁾ D. R. P. 42243, 48959 (1886). M. THOMPSON, Elektroch. Ind. 2, 225 (1904).

²⁾ Über die elektrolytische Abscheidung des Kupfers aus Chlorid- bzw. Chlorürlösung s. A. COEHN und O. LENZ, Zeitschr. Elektroch. 2, 25 (1895) und J. EGLI a. a. O. sowie u. S. 288.

Wenn auch nicht gelengnet werden darf, daß für bestimmte Verhältnisse sich durch langwierige und kostspielige Versuche die Arbeitsweise so organisieren kann, daß auch solche Verfahren technisch lebensfähig werden, so können doch eine größere Bedeutung nicht zukommen, da ihre Durchführbarkeit an das Zusammentreffen von allzuviel Bedingungen geknüpft ist. Unter normalen Verhältnissen, z. B. für neue Erze, werden diese Bedingungen stets durch neue im großen wieder miteinander in Einklang zu bringen sein, womit auch neue mühselige und lange Vorarbeiten erforderlich sind.

Technisch viel günstiger liegen die Verhältnisse da, wo die Metallurgie so bestimmte Mengen kupferhaltiger Lösungen liefert. Solche Laugen können, wenn sie Sulfat enthalten, mit Benutzung von Bleianoden ziemlich weitgehend elektrolytisch auf Reinkupfer verarbeitet werden.

c) Silber.

Die elektrolytische Raffination des bei den verschiedenen metallurgischen Prozessen oder aus dem Anodenschlamm der Kupferraffinerien gewonnenen Silbers zu Feinsilber und goldhaltigem Anodenschlamm hat die früher zur Goldabscheidung benutzten Verfahren des Auslaugens des Silbers mittels starker Salpetersäure oder Salpetersäure fast vollständig verdrängt. Denn bei der Elektrolyse erhält man nicht wie dort Salze des Silbers sondern in sehr einfacher Weise reines Metall, ohne daß es des Aufwandes von Säuren bedarf.

Die aus der Theorie sich ergebenden Grundsätze für die elektrolytische Silberabscheidung sind leicht zu übersehen. Um einen verhältnismäßig billigen und guten Elektrolyten zu haben, welcher nicht zur Abscheidung schwer löslicher Salze auf der Anode Anlaß gibt, ist man lediglich auf eine Silbernitratlösung angewiesen, welche, um möglichst wenig Silber dauernd im Betriebe zu haben, tunlichst dünn anzuwenden ist und zur Verminderung ihres Widerstandes einen Zusatz von Salpeter oder Salpetersäure erhalten kann. Aus solcher Lösung fällt das Silber als Nadeln aus, welche schnell nach der Anode hinüberwachsen und Kurzschluß machen, wenn sie nicht dauernd von der Kathode entfernt werden. Da sie hierauf auf den Boden des Elektrolysiergefäßes fallen, darf kein Anodenschlamm von der Anode ebenfalls auf den Boden des Bades gelangen. Es sind daher die Elektrolysen durch ein Diaphragma vom Kathodenraum getrennt zu halten. Die Elektrolyten enthalten außer Silber vor allem kleine Mengen Gold und Platin, welche sich in den Schlamm gehen, und außerdem Kupfer, welches im Elektrolyten sich ansammelt. Bei der Potentiallage

$$\text{Ag}/n\text{-AgNO}_3 = -0,771 \text{ Volt}$$

$$\text{Cu}/n\text{-Cu(NO}_3)_2 = -0,308 \text{ Volt}$$

da der Elektrolyt eine recht erhebliche Menge Kupfer gegenüber dem Silber enthält, nehmen, ohne daß dadurch die Anwendung einer hohen Stromdichte ausgeschlossen wäre, wie sie durch das Erfordernis, eine bestimmte Menge des teuren Anodenmaterials möglichst schnell aufzuarbeiten, bedingt wird.

Diese Grundsätze sind von MÖBIUS zuerst erkannt und bei der von ihm ausgebildeten Arbeitsweise benutzt worden, nach welcher zurzeit allgemein gearbeitet wird, in Deutschland in der Frankfurter Gold- und Silberscheideanstalt und in der Norddeutschen Affinerie in Hamburg, wie in den nordamerikanischen Silberaffinerien.

Der hier benutzte Apparat¹⁾ ist der folgende: Als Bad dient ein langer, aus mehreren geteilter Holzbohlen, welcher durch eine Anzahl Querwände in einzelne

¹⁾ Über einen anderen, ebenfalls von MÖBIUS für die elektrolytische Silberabscheidung konstruierten Apparat, welcher sich aber auf die Dauer im Gebrauch als zu kompliziert erwies, vgl. F. HABER, Zeitschr. Elektroch. 9, 349 (1903) und L. ROSTOSKY, Zeitschr. Elektroch. 11, 15 (1905).

Abteilungen zerlegt wird. Diese bilden eine Reihe hintereinander geschalteter Bäder; die Stromzuführungen laufen in ähnlicher Anordnung wie es bei der Kupferraffinerie der Fall ist, auf den Längskanten der Bäder hin und tragen Querstränge, an denen abwechselnd Kathoden und Anoden aufgehängt werden. Figur 71 zeigt einen Längsschnitt durch einen Badteil, Figur 72 einen Querschnitt einer Anodenreihe. Die Kathoden *K* bestehen aus dünnen Feinsilberblechen, welche schwach eingeölt werden, damit das Abstreichen der Silberkristalle leicht vonstun geht. Um dies zu bewirken, greifen über die Kathoden hölzerne Abstreiche, etwa von der Gestalt von langarmigen Wäscheklammern, welche dauernd langsam hin und her bewegt werden. Die abgestreiften Silberkristalle fallen auf hölzernen Siebboden *C*, welcher täglich herausgenommen und entleert wird.

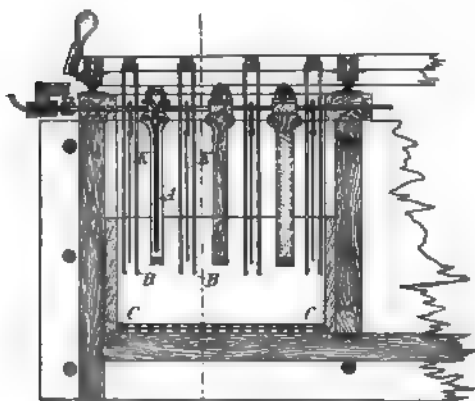


Fig. 71

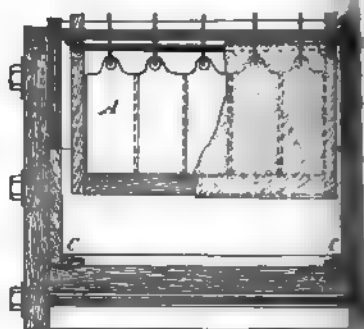


Fig. 72

Als Anoden *A* dienen eine Anzahl etwa 1 cm starke Platten aus Rohsilber von ungefähr 95% Feingehalt, welche von einem auf beiden Seiten mit Sehtuch überspannten Holzrahmen umgeben sind. In diesem sammelt sich Anodenschlamm an und wird jedesmal beim Einsetzen neuer Anoden entleert.

Als Elektrolyt dient eine 0,5 bis 1,0% Ag enthaltende Silbernitratlösung mit 0,1 bis 1,0% freier Salpetersäure. Die Stromdichte an der Kathode beträgt 0,025 Amp/qcm (250 Amp/qm), die Badspannung etwa 1,5 Volt. Im Laufe des Prozesses reichert sich Kupfer in der Lösung an; seine Menge kann auf 4 bis 5% Cu im Elektrolyten ansteigen, ohne daß bei der genannten Stromdichte bei lebhaftem Hin- und Hergang der Rührer mehr als einige Hundertel-Prozent Kupfer sich dem Feinsilber beigesellen. Immerhin hält man durch zeitweiligen Ersatz eines Teils des Elektrolyten durch reine Silberlösung den Elektrolyten auf einem den Silbergehalt nicht wesentlich übersteigenden Kupfergehalt und ermäßigt, wenn dieser stärker wird, die Stromdichte auf 0,02 bis 0,015 Amp/qcm.

Ist der Elektrolyt anfangs eine einprozentige Silberlösung, so müßte, da er dem an der Anode sich lösenden Kupfer äquivalente Silbermenge an der Kathode

die Lösung verläßt, schon bei einem Kupfergehalt von $\frac{31,8}{107,9} \%$ der Elektrolyt

silberfrei sein, wenn die kathodische Silberabscheidung mit theoretischer Stromausbeute verlief. Da nun tatsächlich das Kupfer ohne allzustarke Verminderung des Silbergehaltes der Lösung in ihr sich anreichert, müssen kleine Stromverluste an der Kathode eintreten, welche etwa gleich dem zur anodischen Kupferauflösung dienenden Stromanteile sind. Diese können durch eine gelinde Reduktion der zugeführten Salpetersäure bedingt sein. Damit würde sich die Angabe erklären, daß man bei stärkerer Überhandnahme des Kupfers im Elektrolyten etwas Salpetersäure hinzuzufügen hat, welche an sich wohl keinen Einfluß

etwaigen Übergang von Kupfer in den Kathodenniederschlag ausüben kann. Der Anodenschlamm enthält neben unvermeidlichen Silberresten wesentlich auch die Platinmetalle. Die ersteren entfernt man durch Kochen mit Salzsäure, verarbeitet die dabei erhaltene Lösung auf Silbernitrat, schmilzt den Rest und gießt ihn zu Anoden für die elektrolytische Goldraffination.

d) Gold.

Die elektrolytische Raffination des bei den vorbesprochenen Prozessen bleibenden sowie des auf anderen Wegen gewonnenen Rohgoldes macht sich in der Weise bezahlt, daß, wie bei der Raffination des Kupfers und Silbers, wertvollere Bestandteile im Anodenschlamm gewonnen werden. Denn das Gold ist unter den hier in Betracht kommenden Metallen das teuerste. Aber gerade deshalb wird es wesentlich nach seinem „Feingehalt“, d. h. seinem Gehalt an reinem Golde, bezahlt, und seine Verunreinigungen erscheinen dabei wertlos. Da das Gold jedoch zumeist aus recht wertvollem Material, aus Silber sowie aus Platin und anderen ihm ähnlichen Metallen, bestehen, so macht die Goldraffination sich in der Weise bezahlt, daß sie die Gewinnung dieser Edelmetalle gestattet. Mit Rücksicht auf den hohen Preis des Goldes muß, um den Prozeß lohnend zu machen, der Verlust durch das Verweilen des Goldes in den Bädern möglichst vermindert, d. h. es muß mit großer Schnelligkeit, also hoher Stromdichte, gearbeitet werden und mit möglichst geringem Goldgehalt des Elektrolyten.

Der Prozeß, dessen wissenschaftliche und technische Durcharbeitung von HERMANN WILL herrührt¹⁾, besteht darin, daß Rohgoldplatten in salzsaurer und heißer Goldchlorwasserstoffsäure anodisch gelöst werden und das Gold auf Platinblechkathoden in kompakter Form niedergeschlagen wird. Das Gold, welches gewöhnlich bei niedrigerer Temperatur aus Chloridlösungen leicht als lockeres Pulver vom Elektrolyten abgeschieden wird, wird um so dichter und fester, je höher der Goldgehalt des Elektrolyten und die Temperatur bei gegebener Stromdichte sind, und je höher diese, um so mehr müssen jene beiden gesteigert werden, um einen festen Kathodenniederschlag zu erzielen. Die Erfahrung hat gelehrt, daß ein Gehalt von 30 g Gold im Liter bei 0,1 Amp/qcm (1000 Amp/qm) bei etwa 70° für die Erzielung eines guten Kathodenniederschlages ausreichend ist.

Sehr verwickelt liegen die Verhältnisse an einer Goldanode, und zwar in zwei Richtungen: einerseits bezüglich der Möglichkeit des Auftretens freien Chlors an ihr, andererseits im Hinblick auf die Wertigkeit, mit der das Gold sich anodisch löst.

Dient als Elektrolyt eine wässrige Lösung von reinem $AuCl_3$, so entsteht an der Anode wesentlich Sauerstoff, denn eine solche Lösung enthält, wie die Untersuchungen von W. HITTORF und H. SALKOWSKY²⁾ ergaben, nach ihrer Leitfähigkeit und den Überführungserscheinungen die Säure H_2AuCl_3O , deren Anion $AuCl_3O''$ bei der anodischen Entladung kein Chlor sondern Sauerstoff gibt. Auch in einer wässrigen Lösung der Goldchlorwasserstoffsäure, deren Anionen $AuCl_4'$ nur mit wenig Au''' im Gleichgewicht $AuCl_4' \rightleftharpoons Au''' + 4Cl'$ stehen, entsteht an der Anode hauptsächlich Sauerstoff, welcher sie wohl passiv macht (vgl. S. 223), so daß die gleichzeitige Entladung von Chlorionen zu freiem Chlor stattfindet. Dessen Auftreten muß aber vollkommen vermieden werden, wenn man dem Elektrolyten einen Zusatz von Salzsäure erteilt. Deren H^+ vermindern die Dissoziation von $HAuCl_4$, also die Konzentration der $AuCl_4'$, während reichlich Cl' an der Anode zur Entladung verfügbar sind. Immerhin ist die Trägheit des Goldes zur Ionenbildung auch jetzt noch vorhanden und muß, je schneller, also bei je höherer Strom-

¹⁾ Zeitschr. Elektroch. 4, 379, 402, 421 (1898); Elektroch. Ind. 2, 221 (1904). Vgl. HITTORF, Elektroch. Ind. 1, 157 (1903).

²⁾ Zeitschr. physik. Ch. 28, 546 (1899).

dichte, sie erfolgen soll, bei gegebenem Gehalt des Elektrolyten an freiesäure durch Temperatursteigerung überwunden werden. Es gibt daher für Salzsäuregehalt und jede Temperatur des Bades eine Grenze der Stromdichte oberhalb deren an der Anode freies Chlor entweicht. Die Erfahrung hat gezeigt, daß bei einem Salzsäuregehalt von etwa 3% und bei 70° Stromdichten von 0,1 bis 0,3 Amp/qcm zulässig sind, ohne daß Chlorentwicklung eintritt. Man kann also unter solchen Bedingungen die Elektrolyse bei 1000 Amp/qcm betreiben, ohne befürchten zu müssen, daß mit allmählichem Verbrauch der Anoden bei Verminderung ihrer Größe und dadurch bewirkten Steigerung der anodischen Stromdichte, an ihnen Chlor frei wird.

Bezüglich der Wertigkeit, mit welcher Gold anodisch sich löst, verhält sich dieses Metall, wie schon oben (S. 216) hervorgehoben, ganz analog dem Kupfer. Aus dem Umstande, daß Gold in reiner Goldchlorwasserstoffsäure sich zu Goldchlorid löst, und andererseits eine salzsaure Lösung von Aurochlorid unter Abscheidung Aurichlorid bilden kann, ergibt sich, daß in einer mit Gold in Berührung befindlichen salzsauren Goldlösung das Gleichgewicht $3Au \rightleftharpoons Au^{+++} + 2AuCl_3$ besteht. Über eine genauere Kenntnis dieses Gleichgewichtes, wie wir sie für Kupfersulfatlösungen haben, verfügen wir zwar zur Zeit noch nicht, doch kann man nach dem, was über die Beständigkeit der Lösungen von Goldchlorid und Goldchlorür bekannt ist, sagen dürfen, daß in diesem Gleichgewicht das wertige Gold erheblich überwiegen dürfte. Dann ist auch hier, analog wie bei Kupfer in Kupfersulfat, das Potential Au/Au^{+++} positiver als das Potential $Au/AuCl_3$ bei gleicher Konzentration der beiden Ionenarten vorausgesetzt. An einer in der Aurilösung tauchenden Kathode wird daher der Strom zunächst so viel durch Reduktion von Au^{+++} bilden, bis das der an der Kathode herrschende Au^{+++} -Konzentration entsprechende Gleichgewicht erreicht ist, und dann werden Au^{+++} und Au^{+} in diesem Mengenverhältnis gefällt bzw. die ersteren immer gebildet werden, so daß die Menge des an der Kathode niedergeschlagenen Goldes dieselbe ist, als würden hier nur Au^{+++} entladen (d. h. 2,450 g Gold pro 1 Amp/Std.). An der Anode aber, deren Potential bei höherer Stromdichte verhältnismäßig stark negativ ist, wird mehr Au^{+} in die Lösung gehen, als dem Au^{+++} -Gehalt des Gesamtelektrolyten im Gleichgewicht sein kann. Kann die so anodisch entstandene Lösung, ohne daß in ihr das Gleichgewicht sich selbst einstellt, an die Kathode gelangen, so wird hier der Strom durch Entladung von Au^{+} das Gleichgewicht wiederherstellen, d. h. es wird mehr Gold niederschlagen, als er aus einer im Gleichgewicht befindlichen salzsauren Goldlösung fällen würde. Beim Kupfer waren es die Schnelligkeit, mit welcher es mit Kuprosulfat übersättigte Lösung sich ins Gleichgewicht einstellt, sowie die Oxydation des Kuprosulfats durch den Luftsauerstoff, welche ein erhebliches Übergreifen der anodischen Nebenvorgänge in die Kathodenerscheinungen verhinderten. Da das Goldchlorür luftbeständig ist, so fällt hier die letztere Wirkung fort, und es wird dadurch auch eine Anreicherung des Goldchloridgehaltes im Elektrolyten auf Kosten von Salzsäure vermieden. Die freiwillige Goldabscheidung aus einer an Goldchlorür überreichen Lösung erleidet aber allem Anschein nach leicht starke Verzögerungen. WOHLWILL fand, daß eine von der Anode her reichlich mit Goldchlorür versehene Goldchloridlösung auf einem in sie eintauchenden stromlosen Goldblech einen erheblichen Goldniederschlag verursachte. Hier also löste das Goldblech einen in der Lösung herrschenden metastabilen Zustand aus. Da dieser stets mehr oder weniger beständig ist, so erfolgt die Umlagerung $3Au \rightarrow Au^{+++} + 2Au$ hier nicht allein dicht an der Anode, wie beim Kupfer, sondern durch die ganze Flüssigkeit, und reichliche Mengen von Au^{+} gelangen an die Kathode. Es tritt hier also das Gold mit einem um so höher scheinenden Äquivalentgewicht auf, je mehr Au^{+} über die im Gleichgewicht herrschende Konzentration hinaus in der Lösung geblieben ist. Da nun das an der Anode gen

en Potential sich einstellende Gleichgewicht von der Au^{+++} -Konzentration der Lösung bedingt ist, indem nach dem Massenwirkungsgesetz $\frac{(c_{Au^{+++}})^3}{c_{Au^{+}}}$ für eine bestimmte Temperatur konstant sein muß, aber die Au^{+++} -Konzentration wiederum von der Konzentration der freien Salzsäure abhängt, und ferner das Gleichgewicht $Au^{+} \rightleftharpoons Au^{+++} + 2 Au$ aller Wahrscheinlichkeit nach, seine Einstellungsgeschwindigkeit aber sicher von der Temperatur beeinflußt ist, so folgt, daß das Gold unter wechselnden Bedingungen mit recht verschiedenen Äquivalentgewichten an der Anode gelöst und an der Kathode niedergeschlagen werden kann.

Nach der Theorie muß, je negativer das Anodenpotential, also je höher die Stromdichte ist, um so mehr Au^{+} dicht an der Anode im Elektrolyten entstehen. Hiermit im scheinbaren Widerspruch steht es, daß WOHLWILL fand, daß gerade bei hoher Stromdichte auf eine gegebene Strommenge am wenigsten Gold anodisch gelöst und kathodisch niedergeschlagen wird und auch am wenigsten Goldpulver sich sekundär aus der Lösung abscheidet. Es ergab sich z. B. für eine 30 g Au und 50 bzw. etwas mehr ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 im Liter enthaltende 65 bis 70° heiße Lösung

für die Strom- dichte	Kathodenzunahme für 1 Amp/Std.	Anodenabnahme
0,15 Amp/qcm	2,48 g	2,57 g
0,074 "	2,49 bis 2,56 g	2,77 bis 2,84 g
0,06 "	2,64 bis 2,90 g	3,1 bis 3,26 g.

Es folgt aber aus diesem Tatbestande nur, daß bei hoher Stromdichte weniger Au^{+} von der Anode fort in die Lösung gelangen als bei niederer. Diese Verhältnisse, denjenigen bei der Kupfersulfatelektrolyse ganz entsprechenden, sind wohl auch hier dadurch hervorgerufen, daß metastabile Zustände um so schneller in das Gleichgewicht sich einstellen, je weiter sie von diesem entfernt sind, daß also gerade bei hoher Stromdichte die unmittelbar an der Anode entstandene, sehr Au^{+} -reiche Lösung besonders nahe an der Anode sich von selbst erheblich entgolden muß. Das dicht auf der Anode abgeschiedene Gold kann dann mit anderem Golde wieder in Lösung gehen. Hiermit im Einklange steht es, daß an ganz glatter Anode, von welcher die zunächst entstandene goldreiche Lösung besonders schnell in den übrigen Elektrolyten gelangen kann, mehr Au^{+} in die Lösung übertritt, als unter sonst gleichen Umständen an bereits angefressener, rauher Anode.

Als Verunreinigungen der Rohgold-Anode¹⁾ kommen Silber, Blei, Platin, Palladium, Iridium, Rhodium und Ruthenium in Betracht. Das erstere geht dabei in Chlorid über und fällt in den Schlamm; damit dies geschieht, und nicht das Chlorsilber die Anode in dichter Schicht überzieht und deren Auflösung stört, darf die Anode nicht mehr als 5 % Silber enthalten. Das Blei geht als Chlorid in Lösung und wird durch zeitweisen Zusatz von Schwefelsäure als Sulfat ausgefällt. Platin und Palladium gehen mit dem Golde in Lösung, während die anderen Platinbegleiter im Anodenschlamm verbleiben. Jene beiden Metalle, von denen das Platin meist stark überwiegt und an der Kathode schwerer abgeschieden wird als das Gold, reichern sich im Elektrolyten allmählich an, während dieser an Goldgehalt verarmt. Hält man letzteren durch öfteres Nachtragen reiner Goldchlorwasserstoffsäure konstant, so kann das Platin auf das Doppelte des Goldgewichtes, also bis 50 bis 60 g in 1 Liter, das Palladium aber nur bis zu 5 g im Liter angereichert werden, ohne daß diese Metalle in das kathodische Gold mit übergehen. Bei solcher Konzentration wird der Elektrolyt abgezogen und auf Platin bzw. auch auf Palladium verarbeitet, indem zunächst

¹⁾ D. R. P. 90276 u. 90446 (1896). S. a. Zeitschr. Elektroch. 3, 316 (1897).

das Gold durch Einleiten von schwefliger Säure, alsdann das Platin durch Fällung mit Salmiak als Platinsalmiak abgeschieden wird. Dem eingedampften Filtrat wird das Palladiumchlorür durch Ammoniak entzogen, und aus der ammoniakalischen Lösung durch Salzsäure als Palladosaminchlorid $Pd(NH_3)_2Cl_2$ gefällt.

Die Ausführung der Goldraffination geschieht auf nur kleinem Raume. Als Bäder dienen je nach der zu raffinierenden Goldmenge 10 bis 30 Liter fassende Porzellangefäße, welche in kupferne, durch Gas oder Dampf heizbare Wasserbäder eingebaut sind. Jedes dieser hintereinander geschalteten Bäder enthält mehrere unter sich parallel geschaltete Kathoden- und Anodenreihen. Die Stromzuführung geschieht, um die unter dem Einfluß auch schwach chlorhaltiger Dämpfe entstehenden, lästigen Auswitterungen von Kupfersalzen auf kupferne Leitungen zu vermeiden, mittels silberner, mit einem dünnen und glatten Überzug von Chlorsilber sich umkleidender Leitungen, an denen als Anoden eine Anzahl etwa 5×12 qcm große, 4 bis 5 mm starke Platten aus Rohgold und dünne Feingoldbleche von etwa gleicher Oberfläche als Kathoden frei eingehängt werden. Der Elektrolyt ist der nach den oben erörterten Erfahrungen gewonnene, d. h. eine etwa 3% freie Salzsäure enthaltende Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure mit 30 bis 40 g Gold im Liter. Man arbeitet bei 60 bis 70° und 1000 Amp/qm, wozu etwa 1 Volt Badspannung erforderlich ist. Die Bewegung des Elektrolyten geschieht mittels mehrerer, durch einen Elektromotor angetriebener gläserner Rührer oder durch Lufteinblasen.

Der Anodenschlamm, also Chlorsilber, Bleisulfat, Rhodium, Iridium, Ruthenium und vor allem das im ganzen Elektrolyten aus dem Goldchlorür sich abscheidende Goldpulver, welches etwa 10% des gelösten Anodengoldes beträgt, fallen durch einen Siebboden auf den Grund der Bäder und sammeln sich hier an, bis sie entfernt und ihrerseits verarbeitet werden. Dazu führt man das Bleisulfat zunächst mittels Alkalikarbonat in Bleikarbonat über, zieht dieses mit Salpetersäure aus und erhitzt den Rückstand so weit, daß man das geschmolzene Chlorsilber von den Edelmetallen abgießen kann. Diese werden dann wieder zu neuen Anoden gegossen und in besonderen Bädern systematisch zu reinem Golde und immer goldärmerem Schlamm raffiniert, bis schließlich durch Extraktion desselben mit verdünntem Königswasser reichliche Mengen der Platinmetalle als Rückstand gewonnen werden können.

Das an der Kathode erhaltene Feingold hat einen Feingehalt von $\frac{998}{1000}$ bis $\frac{1000}{1000}$.

Die Goldgewinnung mit unlöslichen Anoden wird im kleineren Maßstabe betrieben bei der Abscheidung der geringen, meist nicht mehr als 0,1% betragenden, im Platinerz vorhandenen Goldmengen, deren vollständige Gewinnung auf anderem Wege nicht tunlich ist. Der erste, auch das meiste Platin enthaltende, mittels Königswasser gewonnene Auszug des Erzes wird mit kleiner Stromdichte mehrere Tage zwischen Platinelektroden elektrolysiert, wobei sich sein Goldgehalt als braunes, leicht entfernbare Pulver vollständig auf den Kathoden niederschlägt.

In sehr großem Maßstabe findet die Elektrolyse Anwendung für die Entgoldung der Goldcyanidlaugen¹⁾, welche bei der Extraktion des Goldes aus den in Südafrika, Westaustralien und Nordamerika in großen Mengen, aber mit meist sehr geringem Goldgehalt (z. B. 10 bis 20 g Au in 1 Tonne Erz), vorkommenden Erzen erhalten werden. Bei ihrer Aufarbeitung²⁾ werden diese in

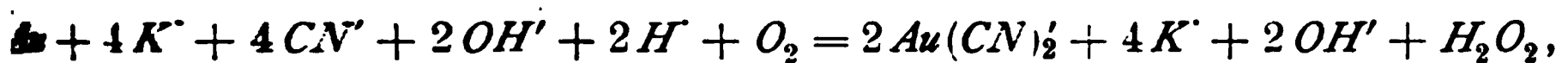
¹⁾ S. a. M. VON USLAR und G. ERLWEIN, Cyanidprozesse zur Goldgewinnung, Halle bei W. KNAPP.

²⁾ Der Beschreibung liegt zugrunde eine auf der Pariser Weltausstellung 1900 im Betrieb vorgeführte Versuchsanlage nach dem in Transvaal ausgeführten Verfahren von SIEMENS & HALSKE. Vergleiche Zeitschr. Elektroch. 7, 191 (1900). Vergleiche auch BUTTERS, Electrochem. Ind. 2, 53; E. M. HAMILTON, ebenda 2, 131; A. DIXON u. M. TORRENTE, ebenda 2, 215 (1904).

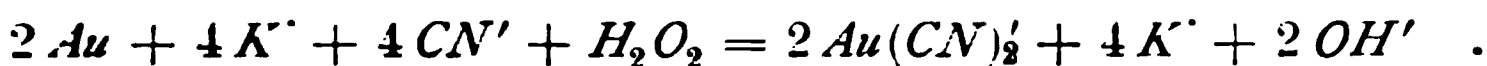
gepochtem Zustande durch Wasser zunächst über eine stark amalgamierte, wenig schräg liegende Kupferplatte hinweggeführt, welche die größeren Goldkörner (etwa 50% des Goldgehalts) durch Bildung von Goldamalgam zurückhält. Das feinstverteilte Gold des Erzes aber entgeht der Amalgamation mangels ständiger Berührung mit dem Quecksilber. Der von der Kupferplatte kommende Schlamm wird von einem schwach ansteigenden Bande ohne Ende erfaßt und abgeführt; die schwereren Erzteile rollen von ihm herab und werden als sogenannte Concentrates, etwa 10% des Erzes, für sich aufgefangen, während der leichtere Schlamm in Sammelgefäße geführt wird. In diesen läßt man den schwereren Teil des Schlammes sich absetzen; die so gewonnenen Tailings bilden die Hälfte des ganzen Erzes und führen etwa 25% seines Goldgehaltes. Von den Tailings abfließende Trübe, welche noch etwa 12% des Erzes, die Slimes, mit 10% seines Goldgehaltes mitführt, wird abgezogen und für sich weiterverarbeitet.

Diesen drei Fraktionen des Erzschlammes wird, wie W. v. SIEMENS feststellte, das Gold leicht mittels ganz verdünnter Cyankalilösung entzogen, welche rasch auf das durch seine allzufeine Verteilung der Amalgamation entgehende Gold ziemlich schnell einwirkt, während das dieser unterliegende Gold vom Cyankali nur langsam völlig gelöst werden würde. Die Auslaugung der Concentrates und der Tailings erfolgt bei dem wesentlich von SIEMENS & HALSKE durchgearbeiteten Verfahren in Filterbottichen mit einer 0,1 bis 0,05% KCN enthaltenden Lösung in einigen Wochen bzw. in 5 bis 7 Tagen, die der Slimes mit 1% KCN-Lösung in wenigen Stunden in großen und tiefen Behältern, in denen man das extrahierte Erz von der Lösung abdekantiert.

Der bei der Wechselwirkung von Gold und Cyankali sich abspielende Vorgang ist von G. BODLÄNDER¹⁾ klargestellt, welcher nachwies, daß hierbei der Luftstickstoff eine ausschlaggebende Rolle spielt:



bei dabei, wie so oft bei der Oxydation von Metallen bei Gegenwart von Wasser, zunächst Wasserstoffperoxyd erzeugt. Dieses hilft seinerseits weiteres Gold aufzulösen:



Indem also das Gold als Kaliumgoldcyanür in Lösung geht, wird die Flüssigkeit entsprechend alkalisch. Die Geschwindigkeit der Cyanidlaugerei hängt von der Gegenwart genügender Sauerstoffmengen ab; es ist also während der Exaktion für gutes Durchlüften des Erzes und der Lösung zu sorgen. Auch kann man die Lösungsgeschwindigkeit vergrößern, wenn man der Lösung kleine Mengen an Oxydationsmitteln, wie Nitrobenzol, Ferricyankalium, oder, wie es sich bei gewissen australischen Erzen als sehr wirksam erwiesen hat, Bromcyan zusetzt. Dadurch sollen auch die von bloßem Cyankali nur schwer angreifbaren Goldtelluride, welche in manchen Erzen vorkommen, schnell zersetzt werden. Eine mögliche Beschleunigung der Lösungsprozesse ist noch deshalb wichtig, weil der in den Erzen nie fehlende Pyrit langsam vom Luftsauerstoff auch zu Ferrisulfat oxydiert wird, und dieses unter Erzeugung von Berliner Blau zu Cyanverlusten Anlaß gibt.

Die erhaltenen großen Mengen (etwa 80 cbm für 100 Tonnen tailings entsprechend 800 bis 1000 g Au) der Kaliumgoldcyanürlösung gelangen, nachdem sie einen Sandfilter durchflossen haben, zur Elektrolyse, welche wegen des sehr kleinen Goldgehaltes der Lösung mit ganz geringer Stromdichte, $3 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-5}$ amp/qcm (0,3 bis 0,5 Amp/qm), zu betreiben ist. Auch bei dieser wird nur der oberste Teil des Goldes in kurzer Zeit abgeschieden, während die letzten Anteile, wenn sie überhaupt abscheidbar sind, mit nur sehr geringer Stromausbeute unter

¹⁾ Zeitschr. angew. Ch. 1896. 583.

ionischer Wasserstoffentwicklung erhalten werden können. Man führt auch völlige Entgoldung der Lösungen aus durch, wodurch letztere, dem sie des größten Teiles, bis 90%, ihres Goldgehaltes beraubt sind, Ergänzung der während der Elektrolyse an der Anode eingetretenen Cyanidwieder auf neu anzulanzende Erzeile.

Die Elektrolysiergefäße sind lange, rechteckige Tröge aus Eisen, die durch doppelte Zwischenwände in eine Anzahl Abteilungen zerlegt sind. In den Doppelzwischenwänden steht die eine auf dem Boden des Troges und nur bis unter das Niveau der Lauge, die andere überragt dieses, endet über dem Badboden. Der Elektrolyt wird in die erste Abteilung so eingegeben, daß er von unten in ihr aufsteigt. Er fließt dann über die erste Scheide nach unten und steigt unter der zweiten im nächsten Abteil wieder empordurchströmt so auf- und absteigend in 24 Stunden das ganze Bad. Am Rändern der aus den Bädern herausragenden Zwischenwände liegen, parallel Längsachse des Bades, die die Elektroden tragenden Stromzuführungen: in jedem Bade sind alle Kathoden und Anoden unter sich parallel geschaltet, die Spannung beträgt 1,75 bis 2,0 Volt. Als Kathoden hängen eine große Zahl spiralförmig gewundene Bleibleche im Bade, als Anoden dienen in den Anlagen SIMENS & HALSKE Eisenbleche, welche infolge der Bildung von Berlinerblau einer langsamen Zerstörung anheimfallen: in Nordamerika haben sich Anoden aus Acheson-Graphit und auch Bleisuperoxydanoden gut bewährt. Alle Metalle werden die Kathoden, auf denen das Gold sich fest abscheidet, aus dem Bade entfernt und durch neue ersetzt. Für das Festhaften des Goldes an den Kathoden ist es unerlässlich, daß keinerlei suspendierte Stoffe im Elektrolyten sich befinden, da, wenn solche vorhanden, stets Teile von ihnen auf der Kathode sich niederschlagen und lockere Goldabscheidung veranlassen. Von diesen Bädern befinden sich hintereinander geschaltet so viele, daß sie zusammen die Tagesproduktion an Cyanidlauge aufnehmen können und zwar so, daß jedes Bad für sich für Lösung enthält und die entgoldete an Sammelbassins abgibt.

Die mit Gold bedeckten Kathoden werden eingeschmolzen und einem Treibprozeß unterworfen, wobei ein aus 85 bis 90% Gold, im übrigen aus Silber und kleinen Mengen Blei bestehendes Rohgold gewonnen wird, welches — bei einem 5% überschreitenden Silbergehalt nach Zusammenschmelzen mit anderweitig gewonnenem reineren Golde — zur Refination geht, während aus der erhaltenen Bleiglätte das Blei für die Kathoden zurückgewonnen wird.

e) Zinn.

In der Metallurgie des Zinns spielt die Elektrolyse eine wichtige Rolle bei der Entzinnung von Weißblechabfällen.¹⁾ Werden diese, ein an sich wertloses, in großen Mengen bei der Weißblechverarbeitung abfallendes Material in Natronlauge zu Anoden gemacht, so wird der 2 bis 3% ihres Gewichts betragende Zinngehalt gelöst und vom Strome an der Kathode wieder niedergeschlagen, während das Eisen seine Passivität betätigt und in entzinntem Zustande, dadurch wieder verwertbar geworden, zurückbleibt. Es handelt sich also um ein ökonomisch sehr wichtiges Verfahren: in seiner Durcharbeitung sind TH. H. GOLDSCHMIDT führend vorangegangen, deren Fabrik in Essen zur Zeit jährlich etwa 13000 Tonnen Weißblechabfälle verarbeitet.

Über die wissenschaftlichen Grundlagen des Verfahrens besitzen wir keine eingehende Mitteilung. Nach der oben (S. 217) gegebenen allgemeinen Theorie ersahen wir, daß an der Anode Zinn gegenüber Alkalilauge vierwertig also als Stannat Na_2SnO_3 , in Lösung geht. In ihr sind Zinnionen nur ins-

¹⁾ H. MENNICKE, Zeitschr. Elektroch. 8, 315, 357, 381, insbes. 387—390 (1902). auch ebenda 8, 33.

halten, als es das Gleichgewicht $\text{SnO}_3'' + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sn}'''' + 6\text{OH}'$ erlaubt, h. in sehr geringer Menge. Immerhin dürfte deren Konzentration erheblich öfter sein als die der H' in der alkalischen Lösung, das Zinn also vom Strome schon bei mäßigem Zinngehalt der Lösung mit guter Stromausbeute elektrolytisch fällbar sein. Es scheidet sich an der Kathode kristallisch bis schwammig ab, und zwar je höher die Temperatur ist, um so dichter. Genauer über alle diese Dinge ist bisher nicht bekannt geworden. An der Anode bietet das Weißblech dem Strome zunächst ziemlich reines Zinn, das sich leicht löst; an der Grenzfläche mit dem Eisen aber bildet das Zinn mit diesem eine Legierung, wohl auch eine Verbindung. Aus dieser läßt sich das Zinn schwerer entfernen; es ist möglich, daß dabei auch Eisen als Ferrit in die Lauge übergeht, bzw. lockeres, leicht abfallendes Eisen oder Eisenoxyd auf der Anode bleibt. Ist diese vom Zinn befreit, so muß an ihr unter Spannungsanstieg gasförmiger Sauerstoff auftreten; ob dies schon bei teilweiser Entzinnung der Fall ist, ist nicht bekannt, ebensowenig inwiefern die Voraussicht der Theorie erfüllt ist, daß Temperatursteigerung durch ihre reaktionsbeschleunigende Wirkung den Zeitpunkt hinausschieben sollte, in welchem eine bestimmte Stromstärke an der Anode nicht mehr lediglich Zinn löst, sondern auch Sauerstoff entwickelt. Von Verunreinigungen des Weißblechs kommt für die Elektrolyse vor allem Blei (von den Lötstellen) in Betracht, welches als Plumbit in Lösung geht und zur Bleiabscheidung an der Kathode führt.

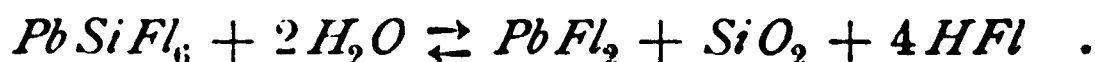
Zur Ausführung des Verfahrens dienen eiserne Kästen, welche unmittelbar als Kathoden dienen. In ihnen hängen auf den über das Bad laufenden Anodenleitungen Körbe aus starkem Eisendrahtgeflecht, in welche die Weißblechabfälle eingepackt und in welchem diese während der Arbeit gelegentlich mit Hilfe eiserner Gabeln aufgelockert werden. Die Form der Körbe ist der gleichmäßigen Stromverteilung wegen möglichst ähnlich dem äußeren Gefäß; sie dürfen $\frac{3}{5}$ des Badvolumens einnehmen. Als Elektrolyt dient eine anfangs etwa 10prozentige Natronlauge, welche 70° warm gehalten wird, die Badspannung beträgt 1,5 Volt. Die nötige Bewegung wird dem Elektrolyten dadurch erteilt, daß man ihn dauernd die Bäder durchfließen läßt. Dabei wird anfangs an der Kathode wesentlich Wasserstoff entwickelt, während an der Anode Zinn sich löst; dadurch reichert sich der Elektrolyt so lange an zinnsaurem Salz an, bis der Strom aus der Lösung ebensoviel Zinn an der Kathode niederschlägt, wie er an der Anode löst; dies geschieht für die von der Technik benutzte Stromdichte z. B. bei einem Gehalt von etwa 3% SnO_2 . Bei der lebhaften Berührung mit der Luft geht daneben in der Lösung ein Teil des Natronhydrats in Karbonat über. Da bei allzustarkem Vorwiegen desselben leicht etwas Zinnsäure sich abscheidet, wird dem Elektrolyten in den Vorratsbehältern, in welche er von Zeit zu Zeit zur Wiederanwärmung zurückgelangt, neben dem verdampften Wasser etwas Natronhydrat zugeführt. Dadurch würde schließlich auf Kosten von Ätznatron eine sehr karbonatreiche Lösung entstehen, wenn man nicht von Zeit zu Zeit den Elektrolyten regenerierte. Zu diesem Zweck wird er mit Kohlensäure gesättigt; dadurch fällt das vorhandene Zinnoxidhydrat als sehr gut verwertbares Nebenprodukt aus; es wird abfiltriert, während das Filtrat mittels Kalk wieder kaustiziert wird und als frischer Elektrolyt in den Betrieb zurückkehrt. Das an der Kathode ausfallende Zinn ist wesentlich durch Blei chemisch verunreinigt, soweit es aber am Boden des Bades abgeschieden wird, durch abfallenden Anodenschlamm, also wesentlich durch Eisen, auch mechanisch verunreinigt. Es wird von Zeit zu Zeit nach Abstellen des betreffenden Bades entfernt und erscheint teils in zusammenhängender Form, teils als Schwamm; es wird zunächst eingeschmolzen, der Schwamm nach vorausgehender Pressung. Dieses rohe Elektrolytzinn enthält z. B. 2,37% Pb , 0,09% Cu , 2,17% Fe . Zu seiner Reinigung wird es in der gewöhnlichen Weise mit Koks und schlackenbildenden Stoffen verhüttet; ein Reinelektrolytzinn enthielt dann z. B. 1,09% Pb , 0,05% Cu ,

0,12% Fe, ist also nicht reiner, aber auch nicht unreiner als das gewöhnliche Zinn. Dank der feinen Verteilung des frisch aus seinen Erzen gewonnene Zinn. Dank der feinen Verteilung des frisch aus Bädern kommenden Elektrolytzinns ist dieses bei hinreichender Reinheit auch sehr bequemes Ausgangsmaterial zur Herstellung von Zinnsalzen.

f) Blei.

Die metallurgische Gewinnung des Bleis aus seinen Erzen reiht sich, Einfachheit und Ausbeute anlangt, dem Verfahren zur Eisengewinnung an, dürfte hier kein Feld zur erfolgreichen Betätigung der Elektrolyse sein, da die Metallgewinnung nie so billig erlaubt, als wenn diese unmittelbar im flüssigen Zustande durch Kohle aus den Erzen erfolgt. Dagegen bietet sich die elektrolytische Raffination des Werkbleis dadurch eine entsprechende Möglichkeit, daß diese eine sehr leichte Gewinnung eines bei meist gebräuchlichen metallurgischen Verfahren im Blei stets verbleibenden Wismutgehalts gestattet und damit nicht nur dieses verhältnismäßig teure Metall sondern auch ein Blei liefert, welches im Gegensatz zu wismuthaltigem Blei zur Darstellung von Bleifarben benutzbar ist.

Die Schwierigkeit, daß wegen der großen Schwerlöslichkeit von Blei und Bleichlorid die Anwendung der gewöhnlichen billigen Elektrolyten hier geschlossen ist, und aus den anderen üblicherweise benutzten Bleilösungen das Metall meist¹⁾ in den zu Kurzschlüssen leicht Anlaß gebenden Nadeln, Blättern vom Strome abgeschieden wird, hat der Amerikaner A. G. BETTS²⁾ in glücklicher Weise dadurch zu beseitigen gewußt, daß er sich einer Lösung von Blei in Kieselfluorwasserstoffsäure bediente. Das Bleisilikofluorid $PbSiF_6$, 4H₂O ist ein leicht lösliches Salz, der Elektrolyt ist mit Hilfe von Quarz und Fluorwasserstoffsäure sehr billig herstellbar, und das Blei scheidet sich aus ihm an der Kathode in schön dichter, glatter Form in beliebig dicken Schichten ab, nur an den Rändern zeigt es Neigung, knospig bis nadlig auszuwachsen, doch kann auch dies durch einen kleinen Gelatinezusatz von 0,01 % zum Elektrolyten gänzlich ausgeschlossen werden. Die Gelatine betätigt hier die an ihr wie an vielen anderen organischen Kolloïden beobachtete Fähigkeit (S. 203), elektrolytischen Metallniederschlägen ein sehr feinkörniges Gefüge zu erteilen. In kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung entsteht an einer Bleianode ausschließlich zweiwertige Blei-Ionen³⁾, so daß die elektrolytische Übertragung des Bleis in denkbar einfachster Weise sich vollzieht. Die Metalle, welche edler sind als das Blei, vor allem Kupfer, Antimon, Wismut und Silber, bleiben, wenn die Stromdichte nicht allzu hoch, höchstens 0,01 Amp/qcm, vollständig im Anodenschlamm zurück, während Zink, Eisen, Nickel in Lösung gehen und in dieser verbleiben. Da ihre Menge im Werkblei außerordentlich klein ist, wird durch ihren Übertritt in den Elektrolyten dessen Bleigehalt nur so langsam vermindert, daß derselbe Elektrolyt sehr lange ohne Störung benutzt werden kann. Eine viel stärkere, freilich ebenfalls nur ganz allmähliche Verminderung erfährt der Bleigehalt dadurch, daß in den Poren des Anodenschlammes die neutrale Bleisilikofluoridlösung durch weiter sich auflösendes Blei basisch wird und dabei Hydrolyse unter Abscheidung von Bleifluorid und Kieselsäure erleidet:



Das Verfahren von BETTS wird in Nordamerika technisch betrieben. Der Elektrolyt gewinnt man dadurch, daß 35prozentige Flußsäure durch fein gemahlenen Quarz filtriert und so in Kieselfluorwasserstoffsäure verwandelt wird.

¹⁾ Über Herstellung dichten Bleis aus Nitratlösungen vgl. L. GLASER, Zeitschr. Elektrochem. 7, 365, 381 (1900).

²⁾ S. Zeitschr. Elektrochem. 9, 23 u. 390—392 (1903); Electrochem. Ind. 1, 407 (1904). Vgl. auch H. SENN, Zeitschr. Elektrochem. 11, 229 (1905).

³⁾ K. ELBS und R. NÜBLING, Zeitschr. Elektrochem. 9, 781 (1903).

Zusatz von Bleikarbonat gibt die in der Lösung noch vorhandene Flußsäure freies Bleifluorid; weiteres Bleikarbonat aber löst sich zu Silikofluorid auf, und dabei eine geringe Abscheidung von Bleifluorid und Kieselsäure infolge Hydrolyse stattfindet. Man benutzt eine Lösung, welche anfangs im Liter neben 100 g freier Kieselfluorwasserstoffsäure etwa 60 bis 90 g Blei als Silikofluorid enthält; es können auch erhebliche Schwankungen in der Zusammensetzung des Elektrolyten eintreten, ohne daß dies für die Form des Kathodenniederschlages von Belang wäre. Die Anoden aus Werkblei werden so gegossen, daß sie an den oberen Rändern Fahnen haben, mit denen sie auf den Badrändern aufliegen, auch im übrigen ist die Anordnung des Betriebes ganz die bei der Multiplenelektrolyse der Kupferraffinerie gebräuchliche. Ein wichtiger Unterschied gegen letztere ist es, daß der Anodenschlamm hier ganz fest auf den Anodenresten haftet und mit diesen aus dem Bade entfernt werden kann, daß also keine Entschlammung der Bäder zu seiner Gewinnung erforderlich ist. Man arbeitet mit 0,36 Volt Badspannung bei einer Stromdichte von 0,009 bis 0,01 Amp/qcm und gewöhnlicher Temperatur und läßt den Elektrolyten dauernd die Bäder durchfließen. Der Erfolg des Verfahrens wird durch folgende Analysen belegt:

	<i>Cu</i>	<i>Bi</i>	<i>As</i>	<i>Sb</i>	<i>Ag</i>	<i>Au</i>	<i>Pb</i>
Blei I . . .	0,75	1,22	0,936	0,683	1,1	0,005	95,31 %
Blei . . .	0,0027	0,0037	Spur	nichts	0,010	nichts	
Blei II . . .	1,40	0,14	7,4	4,0	0,64	—	87,14
Blei . . .	0,0010	0,0022	0,0025	0,0017	—		
Anodenschlamm .	9,3	0,52	44,58	25,32	4,7	—	10,3 ¹⁾

Eine wichtige technische Anwendung finden Bleilegierungen bei der Trennung von Platin und Iridium nach DEVILLE und DEBRAY. Hierbei wird das Platiniridium in der 10fachen Bleimenge zusammengeschmolzen. Die dabei erhaltene Legierung wird erst mit verdünnter Salpetersäure des allergrößten Teils ihres Bleigehaltes beraubt, und der Rückstand dann mit verdünntem Königswasser behandelt. Das Blei geht in Lösung, während Iridium, gegebenenfalls mit dem Ruthenium und etwas Eisen, in Kristallen vollständig zurückbleibt. Das angewandte Blei wird hierbei also wesentlich als gelöstes Nitrat zurückgewonnen; eine elektrolytische Raffination der Legierung würde aber das Blei als Metall zurückliefern. Man kann aus der Bleiplatiniridiumlegierung Anodenplatten her, so läßt sich nach dem Verfahren von BETTS in der Tat ein erheblicher Teil des Bleis durch elektrolytische Übertragung wiedergewinnen. Im Anodenschlamm bleibt aber das Platin als die kristalline Verbindung $PtPb_2$ zurück, welcher das Blei durch die Elektrolyse weiter entzogen werden kann, welche also, wenn die Legierung etwa 10% Pt enthält, noch etwa 22% des ursprünglich angewandten Bleis zurückhält²⁾. Nur durch Behandlung mit Salpetersäure gibt die Verbindung $PtPb_2$ den weitaus größten Teil ihres Bleigehaltes ab. Die Anwendung der elektrolytischen Raffination könnte also nicht völlig, wohl aber in einem erheblichen Maße hier die Anwendung der Salpetersäure ersparen und die unmittelbare Rückgewinnung eines beträchtlichen Teils des aufgewendeten Bleis erlauben.

g) Nickel.³⁾

Der Umstand, daß in der Metallurgie des Nickels häufig wässrige Lösungen der Salze dieses Metalles erhalten werden, läßt zusammen mit der Tatsache, daß der Strom so leicht das Nickel abzuscheiden vermag, die Elektrolyse bei der technischen Nickelgewinnung als wertvolles Hilfsmittel erscheinen.

¹⁾ Über ein Verfahren der Aufarbeitung silber- und antimonreichen Anodenschlammes s. G. BETTS, Elektroch. Ind. 3, 141 (1905).

²⁾ H. SENN a. a. O.

³⁾ Vgl. W. BORCHERS, Elektro-Metallurgie des Nickels, Halle bei W. KNAPP; ferner Z. anorg. u. allg. Chem. 10, 821 (1904).

Für die elektrolytische Abscheidung des Nickels im großen kommen zwei Gesichtspunkte vor allem in Betracht: das bei gewöhnlicher Temperatur Sulfat- oder Chloridlösung, den allein für die technische Nickelelektrolyse Frage kommenden Elektrolyten, vom Strome niedergeschlagene Nickel nicht (S. 251) in hohem Grade dazu, von der Unterlage in dünnen Schichten abblättern. In der Anwendung höherer Badtemperatur lernten wir aber ein einfaches Mittel zur Hebung dieses Übelstandes kennen; der Elektrolyt muß Erzielung guter, zusammenhängender Nickelniederschläge mindestens 50°, besten 60 bis 70° heiß sein. Dann erhält man bei guter Bewegung der 30 g Nickel (= 145 g $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ oder 121 g $NiCl_2 \cdot 6H_2O$) oder mehr 1 Liter enthaltenden Lösung und mit Stromdichten von 0,01 bis 0,02 Ampere an der Kathode sehr schön silberhelle, glatte Nickelniederschläge von solcher Dichtigkeit und Zähigkeit, daß sie unmittelbar zu Blechen ausgewalzt werden können, eine bei der hohen Schwerschmelzbarkeit des Nickels sehr wichtige Eigenschaft des Elektrolytnickels.

In zweiter Hinsicht ist zu erwägen, daß das Nickel elektropositiver ist als der Wasserstoff, und daß dessen Abscheidung neben Nickel auch bei hohen Stromdichte keine hohe Überspannung zu erfordern scheint; es wird deshalb Nickel aus etwas stärker saurer Lösung mit nur geringer Stromausbeute oder gar nicht mehr abgeschieden. Für die elektrolytische Nickelgewinnung muß also der Elektrolyt nur ganz geringe Mengen freier Schwefelsäure oder Salzsäure enthalten, welche freilich zur Erzielung rein metallischer, oxydfreier Nickelniederschläge auch nicht ganz fehlen dürfen. Selbstverständlich müssen auch alle Metalle, welche negativer sind als Nickel, vor dessen Abscheidung aus der Lösung entfernt werden. Die dem Nickel chemisch und elektrochemisch nahe stehenden Metalle Eisen und Kobalt werden vom Strome stets mit dem Nickel niedergeschlagen, und zwar, ohne daß dadurch die mechanischen Eigenschaften des Elektrolytnickels wesentlich gestört würden, es sei denn, daß zum Eisen sehr erhebliche Mengen in dasselbe übergehen. Diese bewirken auch in der Hitze ein Abblättern des Kathodenniederschlags, da das Eisen verhältnismäßig reichlicher, als es in der Lösung vorhanden ist, mit dem Nickel niedergeschlagen wird¹⁾, die aufeinanderfolgenden Schichten desselben also immer eisenärmer werden, und dadurch auch verschiedene mechanische Beschaffenheiten besitzen. Praktisch kommen größere Eisengehalte des Elektrolyten nicht vor, das Eisen sehr weitgehend rein metallurgisch aus dem Rohnickel entfernt wird. Der verbleibende Rest des Eisens wird aus der Nickellösung aber fast ganz entfernt, wenn diese zur Gewinnung des für die Blaufarbenbereitung so wertvollen Kobalts z. B. mit etwas Chlorkalklösung partiell gefällt wird, wodurch Fe_2O_3 und Co_2O_3 sich zuerst abscheiden.

Eine elektrolytische Raffination des auf metallurgischem Wege erhaltenen Rohnickels ist unter Anwendung von heißem Nickelsulfatlösungen zeitweilig in Nordamerika in Betrieb gewesen. Sie liefert ein von Si und S freies, dagegen (wegen durch elektrische Endosmose der Oxydationsprodukte des zunächst in den Anodenschlamm gehenden Kohlenstoffs) immer noch etwas kohlenstoffhaltiges Nickel und gestattet, die kleinen Mengen Platin und Palladium, welche neben etwas Silber und Gold im anodischen Nickel vom Erz her vorkommen, zu gewinnen. Die gegossenen Nickelanoden aber zerfallen sehr leicht, ehe sie völlig verbraucht sind, so daß immer sehr erhebliche Anteile, bis 50%, derselben wieder eingeschmolzen werden müssen. Da dies bei dem hohen Schmelzpunkt des Nickels sehr teuer ist, wurde diese Arbeitsweise wieder aufgegeben²⁾.

Mit gutem Erfolge wird dagegen die elektrolytische Nickelabscheidung an unlöslichen Anoden, also aus gegebenen Nickellösungen betrieben. Dabei benutzt

¹⁾ F. FOERSTER, Zeitschr. Elektroch. 4, 160 (1897).

²⁾ Vgl. F. HABER, Zeitschr. Elektroch. 9, 394 (1903).

den Strom auch zur Abscheidung der größten Menge des in den Erzen vorkommenden Kupfers vom Nickel. Es kommen hier zwei Möglichkeiten in Betracht: Seit lange werden in Deutschland kupferhaltige Nickelerze in der Weise verarbeitet, daß man durch Konzentrationsschmelzen einen Teil des Kupfers aus dem gesamten Nickel- und Kobaltgehalt in der sogenannten „Speise“ abzieht, diese wird dann so abgeröstet, daß die Sulfate dieser Metalle entstehen. Elektrolyse derartiger Lösungen wird dem Vernehmen nach schon seit Jahren an mehreren Orten erfolgreich betrieben: das dabei befolgte Verfahren wird gehalten; grundsätzlich dürfte es sich nicht von der im folgenden für Chloridlösungen zu beschreibenden Arbeitsweise unterscheiden, abgesehen von dem Umstande, daß hier auch die elektrolytische Fällung des Kupfers unter Benutzung solcher Anoden zu geschehen hat. Als solche kommen für die in Frage kommenden Sulfatlösungen natürlich Bleisuperoxydanoden in Betracht, und die an der bei der Nickelabscheidung frei werdende Schwefelsäure muß mit Nickelverbindungen, wie Hydroxyd oder Karbonat, immer neutralisiert und dadurch die Nickellösung regeneriert werden.

Eine zweite Möglichkeit für elektrolytische Aufarbeitung von Kupfer und Nickel enthaltenden Konzentrationssteinen ergibt sich dadurch, daß man solche Mittelbar im Konverter zu Metall verblasen kann. Dies besonders in Nordamerika mit den etwa gleiche Mengen Kupfer und Nickel enthaltenden kanadischen Erzen betriebene Verfahren ergibt z. B. ein Rohmaterial von 54,3% Cu, 13% Ni, im übrigen aus Schwefel und weniger als 1% Fe bestehend. Dieses kann als lösliche Anode benutzt werden, wenn man von einem Kupfer enthaltenden Elektrolyten ausgeht. Alsdann scheidet der Strom an der Kathode zunächst Kupfer ab, während an der Anode Nickel und Kupfer sich lösen¹⁾. Dadurch

verschiebt sich in der Lösung fortwährend das Konzentrationsverhältnis $\frac{Ni}{Cu}$ zu Gunsten des Nickels. Die Möglichkeit, reines Kupfer aus der Lösung zu erhalten, hängt um so länger, je mehr man mit abnehmender Kupferkonzentration die Konzentration vermindert. Eine völlige Entkupferung der Lösung wird durch Elektrolyse ökonomisch bisher nicht erreicht und geschieht auf chemischem Wege durch Schwefelwasserstoff. Es resultiert schließlich nach chemischer Abscheidung von Eisen- und Kobaltoxyd eine reine Nickellösung, welche mit unlöslichen Substanzen zu elektrolysieren ist. Da in diesem Falle ein Teil der Nickel-Kupferlegierung zur Herstellung des Elektrolyten dienen muß, dies aber nicht mittels Schwefelsäure, leicht aber mit Hilfe von Chlor erreicht wird, so handelt es sich um Elektrolyse von Chloridlösungen, also mit Kohlenanoden. Es hat sich gezeigt, daß diese von den Nickelkathoden stets durch Diaphragmen zu trennen sind, damit einerseits das gelöste oder entweichende Chlor nicht das Kathodenmaterial angreift, andererseits der Abfall der Anodenkohlen oder deren Oxydationsprodukte nicht in das Elektrolytnickel gelangen.

Von dieser Arbeitsweise, um deren technische Durchbildung insbesondere HOFFNER²⁾ sich viel aber scheinbar nur mit teilweisem Erfolge bemüht hat, ist die Ausführungsform, in welcher sie von D. H. BROWNE bei der CANADIAN COPPER CO. mit ökonomischem Erfolge in Betrieb gesetzt wurde, durch F. HABER³⁾ etwas genauer bekannt geworden. Es wird die rohe KupfERNickellegierung der oben angegebenen Zusammensetzung teils zu Anoden gegossen, teils in granuliertem Zustande zur Herstellung des Elektrolyten benutzt. Dieselbe geschieht in einem Turme, in welchen von unten Chlor, von oben eine starke Chlornatriumlösung eingeführt wird: beide erzeugen eine Lösung von Kupferchlorür und Nickelchlorid, in welcher

¹⁾ Vgl. B. NEUMANN, Zeitschr. Elektroch. 4, 317 (1897).

²⁾ Vgl. Zeitschr. Elektroch. 8, 138. (1902); Elektroch. Ind. 1, 542, 568 (1903).

³⁾ Zeitschr. Elektroch. 9, 392—398 (1903).

etwa gleichviel von beiden Metallen vorhanden ist; das Chlornatrium hält die Komplexbildung das sonst sehr schwer lösliche Kupferchlorür in Lösung. Strom scheidet aus dieser Lösung gegenüber den aus der Legierung bestehenden Anoden bei einer Spannung von etwa 0,3 Volt Kupfer in zusammenhängender, freilich nicht sehr dichter Form ab, und zwar, da der Elektrolyt Cu^+ enthält, doppelt soviel als in der gleichen Zeit aus Sulfatlösungen, nämlich 2 bis 2½ für 1 Amp/Std. Daß der theoretische Wert, 2,36 g Cu , nicht ganz erreicht wird, rührt daher, daß schon ein kleiner Gehalt an Kupferchlorid die Stromausbeute mindert, indem dieses zu Chlorür reduziert wird. Wenn wir schon oben (S. 256) der Theorie der Kupfersulfatelektrolyse sahen, daß die Arbeit zur Reduktion Cu^{++} zu Cu^+ zunächst die leichtere ist gegenüber der zur völligen Entladung Cu^{++} zu Cu , so spielt hier jener Vorgang eine noch viel größere Rolle, da die Komplexbildung durch Chlornatrium die Cu^+ -Konzentration so klein hält, daß das Gleichgewicht $2 Cu^+ \rightleftharpoons Cu + Cu^{++}$ auch bei geringerer Cu^{++} -Konzentration kaum erreicht wird. Je niedriger also die Stromdichte, um so mehr wird auch ein kleiner Cu^{++} -Gehalt die kathodische Stromwirkung auf die Cu^+ -Bildung beschränken.

Mit welcher Stromdichte das Kupfer tatsächlich niedergeschlagen wird, ebensowenig bekannt, wie bis zu welchem Kupfergehalte der Lösung die elektrolitische Kupferabscheidung sich noch als lohnend erwiesen hat. Der Rest des Kupfers wird dem aus den Kupferbädern abfließenden Elektrolyten durch Schwefelnatrium entzogen, eine kleine Menge von Natronlauge, unterstützt von etwas Chlor, fällt Eisenhydroxyd und auch vorhandenes Kobalt als Hydroxyde; die so gereinigte, Nickelchlorid und Natriumchlorid enthaltende Lösung wird so weit verdampft, daß fast alles Kochsalz sich abscheidet, und gelangt dann, stark konzentriert und noch heiß, in die zur Nickelabscheidung dienenden Bäder, welche 3,5 bis 3,6 Volt, also 12mal so viel als ein Kupferbad, verbrauchen. In diesen befinden sich die aus künstlichem Graphit hergestellten Anoden in unten offenen porösen Tonröhren von ovalem Querschnitt, welche oben durch eine zur Ableitung des Chlors dienende Kappe abgeschlossen sind. Zwischen je zwei Anodenröhren hängen die Kathoden, auf denen das Nickel sich dicht und glatt niederschlägt, während der Elektrolyt dauernd die Bäder durchfließt und dann zu den Verdampfern zurückkehrt, um hier zusammen mit der von den Kupferbädern kommenden Lösung wieder konzentriert zu werden. Das an den Anoden entwickelte Chlor wird zum Auflösen der granulierten Kupfer-Nickel-Legierung dem oben erwähnten Turm zugeführt, in welchen auch das in den Verdampfern gewonnene Chlornatrium in die erfolgter Lösung wieder zurückkehrt. Da das entwickelte Chlor nur dem gewonnenen Nickel entspricht, so kann es von der 50:50-Kupfer-Nickel-Legierung nur die Hälfte des Nickels lösen, an das es vorher im Elektrolyten gebunden war. Deshalb muß ebensoviel jener Legierung, wie im Schrottturm sich löst, auch in den Kupferbädern als Anoden sich lösen, damit deren Nickel durch Verdrängung des gelösten Kupfers die im Schrottturm von diesem gebundene Chlormenge wieder an sich nimmt, und so der Prozeß ganz kontinuierlich verläuft. Das einzige, was ihm außer der Kupfer-Nickel-Legierung zuzuführen ist, ist eine kleine Salzsäuremenge, welche das bei der Einwirkung des Schwefelnatriums und der Natronlauge dem Kupfer bzw. dem Eisen zugunsten der Bildung von Kochsalz entzogene Chlor zu ersetzen hat.

Dieser sehr gut durchgearbeitete Prozeß ist jahrelang mit einer Tagesproduktion von 0,45 Tonnen Nickel erfolgreich betrieben worden, aber nach dem Übergang der CANADIAN COPPER CO. in den amerikanischen Nickeltrust zugunsten des im Besitze dieses Trusts befindlichen pyrometallurgischen Orford-Prozesses eingestellt worden, weil dieser sich etwas billiger stellt als die Elektrolyse. Er beruht darauf, daß beim Schmelzen mit Schwefelnatrium Schwefelkupfer und Schwefeleisen in dieses übergehen, Schwefelnickel dies aber nicht tut und so unter der die ersteren Sulfide enthaltenden leichteren Schmelze abscheidet. D

iesem Verfahren gewonnene Nickel hat eine nur beschränkte Reinheit, gende Analysen zeigen:

<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>C</i>	<i>S</i>	<i>Si</i>
98,91	0,13	0,40	0,23	0,78	0,05
98,34	0,41	0,93	—	—	—

inheit des nach BROWNE gewonnenen Elektrolytnickels ist aber eine viel, z. B.:

<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>
99,85	0,085	0,014

ante, wenn so reines Nickel technisch verlangt würde, diesem Prozesse die Oberhand verschaffen.

zeit ist, soweit bekannt, die elektrolytische Nickelgewinnung nur in Deutsch-ir die Aufarbeitung der oben erwähnten Sulfatlösungen erfolgreich in Be-freilich nur in einem der geringen deutschen Nickelproduktion entsprechen-mfange.

h) Zink.¹⁾

ei der Gewinnung des Zinks hat man lange Zeit sehr große Hoffnungen e Mitwirkung der Elektrolyse gesetzt. Der gebräuchliche pyrometallurgische der Destillation von Zinkoxyd mit Kohle aus hoch feuerfesten Tonmuffeln a einerseits an verhältnismäßig schlechten Ausbeuten an Zink — 25% Verlust ach bei gut geleiteten Betrieben leicht möglich —, andererseits verursachen nell abgenutzten Tonmuffeln erhebliche Kosten. Elektrolytisch aber könnte ink gewinnen, indem man durch Abrösten von Zinkblende erhaltenes Zink- a Sulfat löst, dessen fast neutrale Lösung unter Anwendung von Bleisuperoxyd- i elektrolysiert und die dabei entstehende Säure immer wieder mit Zinkoxyd gt, oder indem man aus dem Erz Zinkchlorid darstellt und seine Lösung mit anoden elektrolysiert und das entweichende Chlor seinerseits noch aus- Bedenkt man aber, daß nach den vorliegenden Betriebsergebnissen der Zink- 1 Tonne Zink 3 bis 4 Tonnen gute Steinkohle zu ihrer Erzeugung braucht, en solcher Kohle aber, unter dem Dampfkessel verbrannt, etwa 4000 Pferde- inden an einer Dampfmaschine und damit etwa 2370 Kilowattstunden an idklemmen liefern, welche 1 Tonne Zink nur mit 2,85 Volt Klemmenspannung beiden vermöchten, einer für die Elektrolyse von Zinksalzlösungen mit un- en Anoden aber durchaus nicht genügenden Spannung, so sieht man, daß erhältnisse für die technische elektrolytische Zinkgewinnung keineswegs be- s günstig liegen. Tatsächlich hat sich auch bei den heutigen Preisen der schen Energie in den die Zinkerze liefernden, meist über größere Wasser- nicht verfügenden Gegenden herausgestellt, daß das Elektrolytzink einen n Preis erzielen muß als das gewöhnliche Zink, wenn seine Gewinnung i soll. Das Elektrolytzink ist nun sehr viel reiner als das gewöhnliche Zink, lem diesem gegenüber von Blei und Eisen weitgehend befreit und wäre h für bestes, auf höchste Zähigkeit und Festigkeit zu beanspruchendes g, wie es z. B. für die modernen Patronen gebraucht wird, vor jenem vor- n. Da es deshalb zunächst besser bezahlt wurde als gewöhnliches Zink, an z. B. in Oberschlesien die Elektrolyse von Zinksulfatlösungen mit Blei- rydanoden Mitte der neunziger Jahre eine Zeitlang erfolgreich betrieben. a aber Zinkerze findet, welche genügend rein von Bleiglanz sind, um auch em alten Verfahren sehr reines Zink zu liefern zu einem Preise wie ge- bes Zink, wurde die Elektrolyse bald nicht mehr konkurrenzfähig und ist

Vgl. E. GÜNTHER, Elektrometallurgie des Zinks, Halle bei W. KNAPP; ferner Zeitschr. L 10, 686 (1904).

daher zurzeit verlassen — von besonderen Einzelfällen abgesehen. Da aber heutigen Verhältnisse durchaus nicht als unabänderlich gelten dürfen, und langjährigen eifrigen Bestrebungen, die Zinkelektrolyse technisch lebensfähig zu machen, manche der hier auftretenden Probleme in der Tat weitgehend zur Lösung genähert haben, soll hier auch dieses Gebiet etwas eingehender behandelt werden.

Als Elektrolyte kommen hier wieder die Sulfat- und die Chloridlösungen in Betracht. Das Zink ist zwar ein stark elektropositives Metall, aber zugleich ist die Wasserstoffabscheidung mit höherer Stromdichte an electrolytisch abgeschiedenem Zink so erschwert, daß selbst z. B. aus $\frac{1}{1}$ -normal schwacher $\frac{1}{1}$ -n- $ZnSO_4$ -Lösung bei $D_K = 0,01$ Amp/qcm das Zink noch mit 90% übersteigenden Stromausbeute auf Zinkkathoden abgeschieden werden kann; man braucht daher eine mäßige Anreicherung freier Säure im schwachen Elektrolyten, wenigstens im Hinblick auf die Stromausbeute, nicht ängstlich zu vermeiden.

Das Zink wird vom Strome gewöhnlich in dichter, fein kristalliner, zusammenhängender Form und von hellgrauer Farbe auf der Kathode niedergeschlagen. Größerer Dicke des Zinküberzuges neigt dieser dazu, zumeist an den Rändern, aber auch auf der Mitte knollig und ästelig auszuwachsen, wodurch schließlich Gefahr des Kurzschlusses eintreten kann. Viel störender aber als diese Auswüchse ist es, daß sehr leicht Zink im Laufe der Elektrolyse zunächst an einzelnen Stellen der Kathode in lockerer, dunkelgrauer Form, in Gestalt von Zinkschwamm, aufzutreten vermag. Ist dieser einmal entstanden, so ist es nicht mehr möglich, seine Ausbreitung zu verhindern, und bald schlägt der Strom auf solcher infizierten Kathode nur noch schwammiges Zink nieder. Dessen voluminöse Masse erfüllt dann bald den Raum um die Kathode, und die Zinkmasse ist zu entfernen; der Zinkschwamm aber ist wegen seiner lockeren Beschaffenheit außerordentlich leicht oxydierbar und daher nur mit großen Zinkverlusten an Luft einzuschmelzen. Es war also für die elektrolytische Zinkgewinnung in der Linie der Weg zu suchen, auf dem man das Auftreten des Zinkschwamms zu vermeiden könnte.

Zahlreiche hierüber angestellte Untersuchungen¹⁾ ergaben, daß zur Erzielung schwammfreier Zinkniederschläge vor allem vier Bedingungen zu erfüllen sind:

1. Es ist eine sehr weitgehende Abwesenheit aller Metalle erforderlich, welche negativer sind als Zink.

2. Die die Kathode bespülende Lösung muß einen gewissen schwachen Säuregehalt besitzen; daher muß, da durch an der Kathode stets stattfindende Wasserstoffentwicklung fortwährend Säure verbraucht wird, für dauernde Neulieferung von Säure gesorgt und durch lebhaftes Bewegen des Elektrolyten vermieden werden, daß Anteile von ihm an der Kathode neutral oder basisch werden.

3. Die Stromdichte an der Kathode darf nicht allzu klein sein: man schlägt das Zink zweckmäßig mit 0,01 bis 0,03 Amp/qcm nieder.

4. Der Gehalt des Elektrolyten an Zinksulfat oder -chlorid soll nicht zu niedrig sein; eine Konzentration von 40 bis 60 g Zink im Liter ist eine genügende.

Scheidet sich nun auch unter diesen Bedingungen das Metall nicht gleichmäßig, sondern ungleichförmig ab, so werden leicht tiefer liegende Teile der Kathodenniederschläge eine zu geringe Stromdichte erhalten, zugleich kann an ihnen nur schwer eine genügende Erneuerung des Elektrolyten bewirkt werden.

¹⁾ M. KILIANI, Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1883, 251; G. NAHNSEN, ebenda 1883, 393; F. MYLIUS und O. FROMM, Zeitschr. anorgan. Chem. 9, 164 (1895); F. FOERSTER, O. GÜNTHER, Zeitschr. Elektroch. 5, 20 (1898) und 6, 301 (1899); vgl. auch L. GLASER, Zeitschr. Elektroch. 7, 368 und 381 (1900).

verarmt an H wie an Zn^{++} in zu starkem Maße. Dann kann es hier zur Abscheidung von Schwamm kommen; dadurch aber wird die Verminderung der Stromdichte, das Verharren von neutral oder basisch gewordenen und zu verbleibenden Anteilen der Lösung noch verstärkt, und die Schwammbildung greift rasch um sich, um so mehr als am Zinkschwamm die Wasserstoffentwicklung weniger erschwert ist als am dichten Zink, und daher an jenem auch die Wasserstoffionen des Wassers zur Entladung gelangen und dadurch die Umgebung basisch wird. Nur wenn man ihre Anfänge rechtzeitig bemerkt, kann man unter Umständen durch vorübergehende Steigerung der Stromstärke und des Zinkgehaltes im Elektrolyten den Zinkschwamm wieder mit grauem Zink überziehen lassen. Die Innehaltung dieser Bedingungen ist nun auch technisch leicht genug zu erfüllen, so daß die Störungen durch den Zinkschwamm auch im großindustriellen Betrieb als überwunden gelten können.

Die Natur des Zinkschwamms ist noch nicht ganz sicher festgestellt. Es schien anfangs als das wahrscheinlichste, daß es die Abscheidung kleiner Mengen von Zinkoxyd bzw. basischer Zinksalze sei, welche etwa durch Störung der Kristallisation des Zinks die Schwammbildung hervorriefe. Das Zink ist ja aber das positivste Metall, welches aus wässriger Lösung vom Strome regulinisch abgeschieden wird. Deshalb kann hier besonders leicht die Möglichkeit eintreten, daß neben Zinkionen auch Wasserstoffionen des Wassers entladen werden, und dadurch an der Kathode der Elektrolyt basisch wird. Die für das Auftreten des Zinkschwamms günstigen Verhältnisse sind nun in der Tat dieselben, welche in ursprünglich schwach saurer Zinklösung an der Kathode ein Basischwerden des Elektrolyten herbeiführen, also zur Abscheidung von Zinkoxyd oder basischen Salzen Anlaß geben können. Gelangt nämlich aus der Lösung ein Metall von einem negativeren Metall auf das Zink, so wird an jenem sehr leicht als an dem durch seine hohe Überspannung die Wasserstoffentwicklung sehr erschwerenden Zink Wasserstoff sich abscheiden. Da aber auch die Wasserstoffionen des Wassers an Metallen von geringer Überspannung erheblich leichter entladbar sind als Zinkionen in den Lösungen der einfachen Zinksalze, werden in der Umgebung solcher Metalle OH' des Wassers in der Lösung verbleiben, und Zinkoxydhydrat wird hier sich abscheiden können, und zwar um so schneller und reichlicher, je mehr ein Metall die Wasserstoffentwicklung erschwert. So genügt schon die kleinste Menge von Arsen oder Kupfer in der Lösung, um Zinkschwamm hervorzurufen, während Blei und Kadmium, an denen der Wasserstoff auch nur schwer entweicht, schon etwas reichlicher vorhanden sein können, und auch dann, zumal bei höherer Stromdichte, noch unschädlich bleiben, wenn sie sich schneller mit Zink wieder bedecken, als bis sie die ersten Mengen Zinkschwamm erzeugt haben.

Da nun aber aus $\frac{1}{10}$ -normaler Schwefelsäure an reinem Zink Wasserstoff bei 0,70 Volt, Zinkionen aber aus $n-ZnSO_4$ oberhalb +0,78 Volt entladen werden, würden namentlich bei kleiner Stromdichte und geringer Zinkkonzentration an der Kathode leicht so viel H aus anfangs schwach saurer Lösung abgeschieden werden, daß Zinkhydroxyd auszufallen beginnt. Deshalb muß durch relativ hohe Stromdichte und genügenden Zinksalzgehalt der Lösung die Wasserstoffentwicklung möglichst zurückgedrängt werden, und es ist durch Aufrechterhaltung einer hinreichenden Säuerung an der Kathode ein Überhandnehmen von OH' zu vermeiden.

Auch der Umstand, daß die Gegenwart solcher Depolarisatoren, welche wie die freien Halogene bei der Wechselwirkung mit kathodischem Wasserstoff der Lösung H zuführen, dem Zinkschwamm hinderlich, solche dagegen, welche wie Ammoniumnitrat dabei Basen bilden, ihm förderlich sind, sprach für die angegebene Auffassung. Doch zeigte sich, daß in stark alkalischer Zinklösung, in welcher also ein Ausfallen von Zinkoxyd an der Kathode ausgeschlossen war, trotzdem anfangs stets schön graues Zink, bei Fortsetzung der Elektrolyse aber unter

allen Umständen Zinkschwamm entsteht. Eine nähere Erklärung, welche diese Tatsachen in befriedigender Weise umfaßt, ist bisher noch nicht gefunden worden. Das allen den die Zinkschwammbildung veranlassenden Gründen Gemein dürfte sein, daß stets eine gewisse, nicht zu geringe und auch nicht zu hohe OH' -Konzentration an der Kathode vorhanden sein muß. Auch andere Metalle wie Blei oder Kupfer neigen in Gegenwart bestimmter OH' -Konzentrationen zur Bildung schwammiger Niederschläge.

Die elektrolytische Raffination des gewöhnlichen Handelszinks gelingt in schwach sauer gehaltener Sulfat- oder Chloridlösung mit 0,015 bis 0,018 Amp. und 0,5 bis 1,0 Volt und führt zu völlig arsenfreiem Zink, welches 99,95% reinem Metall, im übrigen wesentlich Blei enthält. Geht man von sehr gereinigtem Zink aus, so gelingt, wie F. MYLUS und O. FROMM¹⁾ zeigten, elektrolytischem Wege die Herstellung fast absolut reinen Zinks. Technisch ist Zinkraffination zeitweilig auf der Friedrichshütte bei Tarnowitz benutzt worden. Ausarbeitung der bei der Entsilberung von Werkblei nach dem Parkes-Verfahren erhaltenen Zink-Silber-Legierung²⁾. Rührt man zu dem nahezu auf Roherzgesetzten Werkblei Zink ein, so teilt sich das Silber zwischen die sich sehr wenig gegenseitig lösenden Metalle Blei und Zink sehr stark zugunsten des letzteren, welches auf dem Blei schwimmt, von ihm abgehoben werden kann. Durch einen Saigerungsprozeß noch an Silber angereichert werden kann. Die Legierung wird zu Anoden vergossen, welche auf der genannten Hütte im Durchschnitt 11,32% *Ag*, 3,13% *Pb*, 6,16% *Cu*, 0,24% *Fe*, 0,51% *Ni*, Spuren von Arsen und Antimon und 78,64% *Zn* enthielten. Die Elektroden- und Elektrolyt-Anordnung war im wesentlichen die der Kupferraffinerie nach dem Multiplexsystem: bei 0,008 bis 0,009 Amp/qcm und 5 cm Elektrodenentfernung sowie bei etwa 1% normaler Zinksulfatlösung betrug die Badspannung 1,25 bis 1,45 Volt bei 20°. Bei dem Reichtum der Anode an edleren Metallen kann es nicht ausbleiben, daß kleine Mengen derselben in Lösung gehen. Zur Vermeidung von Schwammbildung wurde daher der Elektrolyt, nachdem er mehrere Bäder durchgeflossen hatte, über Zinkspäne rieseln gelassen und durch Behälter mit etwazinkoxyd geführt, wodurch edlere Metalle und Eisenoxyd ihm entzogen wurden, ehe er — natürlich zuvor schwach angesäuert — wieder in die Bäder zurückkehrte. Der Anodenschlamm bestand im Durchschnitt aus 54,92% *Ag*, 15,10% *Pb* und 29,89% *Cu* und wurde auf Silber verarbeitet, indem er mit Zinkvitriol auf Rotglut erhitzt wurde; dabei bleiben die sehr beständigen Sulfate von Silber und Blei erhalten, diejenigen von Kupfer und Zink aber gehen in Oxyd über. Das Silbersulfat wird dann aus dem Röstgut ausgelaugt und der Lösung das Silber mittels Eisen entzogen.

Die Zinkelektrolyse in Sulfatlösungen mit Bleisuperoxydanoden hat man, wie oben schon erwähnt, zwar durchführen lassen, erwies sich aber als zu teuer. Nähere Angaben über Betriebseinzelheiten der Elektrolyse sind nicht bekannt geworden; der Elektrolyt wurde durch Absättigen von Schwefelsäure mit dem beim Abrösten der Zinkblende erhaltenen und von Kalk und Magnesia mit behaltene Zinkoxyd hergestellt³⁾ und natürlich nach Durchfließen der Blende durch Zusatz von Zinkoxyd immer wieder auf richtigen Zink- und Säuregehalt eingestellt. Die Reinigung des Elektrolyten von negativeren Bestandteilen ist ebenfalls immer dieselbe wie für das oben beschriebene Raffinationsverfahren. Obwohl die Notwendigkeit dieser sorgfältigen Reinigung und die erforderliche halbe Tagelangenbewegung bedeutet eine beträchtliche Erschwerung und Verteuerung der elektrolytischen Zinkgewinnung. Für die Elektrolyse der Sulfatlösungen bei Benutzung einer etwa normalen Zinkvitriollösung und von Bleisuperoxydanoden

¹⁾ A. u. O.

²⁾ F. HASSK, Zeltschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 45, 322 (1897).

³⁾ G. NATHSEN, D. R. P. 77127 (1893).

eine Stromdichte von 0,01 Amp/qcm eine Badspannung von etwa 3,8 Volt erreicht; durch Zuführung von Alkalisulfaten kann die Leitfähigkeit der Lösung erhöht und somit die Spannung etwas vermindert werden.

Eine erhebliche Spannungsersparnis bedeutet es aber, wenn man mit Zinkchloridlösungen und Kohlenanoden arbeitet. Da Chlor an solchen leichter als Sauerstoff an Superoxydelektroden entladen wird, beträgt bei 0,01 Amp/qcm und bei einem Gehalt der Lösung an Zink die Badspannung etwa 3,0 Volt. Aus diesem Grunde hat man sich besonders lebhaft bemüht, die elektrolytische Zinkgewinnung aus Chloridlösungen technisch durchzuarbeiten. Hierbei tritt aber die Schwierigkeit auf, das Zinkoxyd, welches durch Abrösten der Blende erhalten wird, technisch in Chlorid überzuführen. C. HÖPFNER¹⁾, dessen Verfahren auf diesem Gebiete das einzige ist, welches eine erhebliche und dauernde technische Anwendung gefunden hat, indem es seit mehreren Jahren in England von BRUNNER, MOND & Co. betrieben wird, behandelt zunächst die gerösteten Erze mit starker und warmer Chlormagnesiumlösung, wodurch Zinkoxyd als basisches Salz sich löst; beim Abkühlen und Verdünnen fällt Zinkoxydhydrat und wird durch Kohlensäure in Zinkcarbonat übergeführt, welches dann durch die von der Ammoniaksodabereitung erhaltene Chlorcalciumlösung unter Abscheidung von Calciumcarbonat in gereinigtes Chlorzink übergeführt wird. Nach geschehener Reinigung wird die Lösung der Elektrolyse unterworfen, deren Einzelheiten nicht genau bekannt sind²⁾. Das bei der Elektrolyse entwickelte Chlor wird auf Chlorkalk verarbeitet, also nicht zur Erzeugung von neuem Elektrolyten benutzt; das gewonnene Elektrolytzink hat einen Reinheitsgrad von 99,95% Zn.

i) Andere Metalle.

Ohne daß es sich um einen technischen Großbetrieb handelt, kann die elektrolytische Abscheidung aus wässriger Lösung auch für die Reinigung bzw. Gewinnung einiger anderen als der vorerwähnten Metalle nützliche Dienste leisten. Der Möglichkeit, Chrom aus der konzentrierten wässrigen Lösung eines Sulfats oder Chlorids mit hoher Stromdichte abzuscheiden, geschah oben schon Erwähnung (S. 195).

Die Darstellung kohlenstofffreien Eisens kann durch elektrolytische Affination von Schmiedeeisen geschehen unter Benutzung von Ferrosalzlösungen als Elektrolyten. Bei gewöhnlicher Temperatur erreicht man dies z. B., wenn man mit einer Lösung arbeitet, welche 5% kristallisiertes Eisenchlorür und auf 1 Mol $FeCl_2$ 2 Mol NH_4Cl enthält; man gewinnt dann bei Stromdichten bis höchstens 0,002 Amp/qcm fast silberweißes, samtartig aussehendes Eisen von hoher Reinheit³⁾. Viel größere Stromdichten, 0,01 bis 0,02 Amp/qcm, sind zur Erzielung eines dichten Eisenniederschlags von erheblicher Dicke zulässig, wenn man bei etwa 70 bis 80° eine neutrale, etwa 100 g Fe im Liter enthaltende Ferrosalzlösung zwischen Eisenelektroden elektrolysiert⁴⁾. Stets hat man hierbei entweder auf Ausschluß von Luft zu achten, da entstehende Ferrisalze in der neutralen Lösung Hydrolyse [z. B. $Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O \rightleftharpoons 2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4$] erleiden, und die dabei auftretende freie Säure zur Wasserstoffentwicklung und ungleichförmigen Abscheidung des Eisens Veranlassung gibt, oder man muß bei Luftzutritt für dauerndes Neutralisieren Sorge tragen.

¹⁾ D. R. P. 85812 und 86153 (1895).

²⁾ Eine in Fürfurth a. d. Lahn zeitweilig in Betrieb gewesene Anlage nach HÖPFNERS Verfahren beschreibt E. GÜNTHER a. a. O.

³⁾ HICKS und O'SHEA, Zeitschr. Elektroch. 2, 406 (1895). Vgl. auch C. F. BURGESS und C. HAMBURCHEN, Elektroch. Ind. 2, 184 (1904); A. SKRABAL, Zeitschr. Elektroch. 10, 749 (1904); S. MAXIMOWITSCH, ebenda 11, 52 (1905).

⁴⁾ Zeitschr. Elektroch. 4, 163 (1897).

Das Kobalt ist aus seinen Sulfat- und Chlorid-Lösungen ebenso leicht und unter ganz den gleichen Bedingungen abzuscheiden wie das Nickel.

Das Kadmium¹⁾ kann durch elektrolytische Raffination sehr vollkommen gereinigt werden. Aus seiner Sulfatlösung scheidet es sich in fast silberweißer, dichter, aber deutlich kristalliner Schicht ab, welche noch mehr als das Zink dazu neigt, ästelig auszuwachsen; auch beim Kadmium besteht, freilich weniger als bei Zink, die Gefahr der Schwammbildung, welche hier auf denselben Wegen wie dort vermieden werden kann. Man elektrolysiert also unter lebhafter Bewegung eine etwa normale, durch freie Säure etwa 0,1-normale Kadmiumlösung bei 0,005 bis 0,02 Amp/qcm mit Anoden aus technischem Kadmium und gewinnt bei Anwendung von ursprünglich reinem Elektrolyten ein Metall, welches kaum noch 0,001% metallische Verunreinigungen enthält.

In sehr viel glatterer und dichterem Gestalt als aus Sulfatlösungen kann aber das Kadmium ähnlich dem Blei (s. o.) aus kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung ausscheiden. Man gibt dazu einer Lösung von 10% Kieselfluorwasserstoffsäure durch Kadmiumsulfat einen Gehalt von 30 g Cd im Liter, fügt ihr 0,02% Gelatine hinzu und elektrolysiert mit 0,01 Amp/qcm²⁾.

Für die Gewinnung von Thallium³⁾ wird am zweckmäßigsten die Elektrolyse seiner Sulfatlösung gebraucht. Das aus dem wässrigen Auszug des thalliumhaltigen Flugstaubes durch Kochsalz abgeschiedene Thalliumchlorür wird durch Abbrauchen mit Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt, dessen $\frac{1}{3}$ -normale Lösung — nötigenfalls nach nochmaliger Fällung des Chlorürs und dessen Umwandlung in Sulfat — unter Benutzung von Platinanoden und einer Kupferkathode mit einer Stromdichte von etwa 0,015 Amp/qcm elektrolysiert wird. Das Metall scheidet sich in großen, glänzenden Blättern und Nadeln ab, welche nach der Anode hinüberzuwachsen neigen, aber daran leicht verhindert werden, wenn man die Elektroden horizontal, die Kathode unten, anordnet und zwischen ihnen z. B. ein Kreuz aus Glasstäben in drehender Bewegung erhält. Der Elektrolyt muß von Anfang an etwa die gleiche Zahl von Molekeln freier Schwefelsäure wie Thalliumsulfat enthalten, da sonst das an der Anode entstehende Thalliumsulfat durch Hydrolyse Thalliums sesquioxyd gibt. Es zeugt für die beträchtliche Überspannung, welche der Wasserstoff an dem erheblich elektropositiven Thallium besitzen muß, daß bei der beschriebenen Elektrolyse reichliche Mengen von ihm erst auftreten, wenn der Thalliumgehalt der Lösung fast erschöpft ist. Das an der Kathode abgeschiedene Thallium wird erst unter Wasser, dann zwischen Papier zusammengepreßt, unter Cyankalium zusammengeschmolzen, und der Rückstand unter Wasser aufbewahrt.

Auch die Darstellung blanker Überzüge von Indium gelingt leicht durch Elektrolyse seiner Salzlösungen⁴⁾.

4. Gewinnung von Metallverbindungen aus löslichen Anoden.

Die Möglichkeit, durch elektrolytische Auflösung von Anoden Metalle beliebigen, im Elektrolyten vorhandenen Anionen entgegenzuführen, wird mannigfaltiger Weise zur elektrolytischen Herstellung von Metallverbindungen genutzt. Unter Umständen führt dieser Weg zu Körpern, welche, wie das Plumbosulfat, auf andere Weise bisher nicht darzustellen sind.

Wird eine lösliche Anode in der Lösung eines Alkalisalzes benutzt, dessen Anionen das Anodenmetall lösliche Salze bildet, so entweicht, wäh-

¹⁾ F. MYLIUS und R. FUNK, Zeitschr. anorgan. Chem. 13, 157 (1896).

²⁾ H. SENN, Zeitschr. Elektroch. 11, 236 (1905).

³⁾ F. FOERSTER, Zeitschr. anorg. Chem. 15, 71 (1897).

⁴⁾ A. THIEL, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 175 (1904).

Anode sich löst, an der Kathode Wasserstoff, und es verbleiben hier so viel Metallionen, als der von der Anode ausgegangenen Metallmenge äquivalent. Treffen beide im Elektrolyten zusammen, so fallen unlösliche Hydroxyde aus, während der Elektrolyt neutral wird. Da hier diese Niederschläge allmählich und ohne jeden Überschuß eines der reagierenden Stoffe entstehen, fallen sie besonders rein aus. Aus Kupferanoden kann man so in Alkalilösung Kupferhydroxyd, in Alkalichloridlösung Kupferhydroxydul (s. S. 218), aus Nickelanoden Nickelhydroxyd, aus Zinnanoden Orthozinnsäure in leicht ausfällbarer Gestalt darstellen¹⁾.

Sind im Elektrolyten von vornherein Alkalisalze mit solchen Anionen vorhanden, welche mit dem Anodenmetall schwer lösliche Niederschläge geben, so entstehen diese alsbald, wenn aus der Anode der Strom Metallionen in Lösung geht, während in dieser das an der Kathode entstehende Alkalihydrat sich anreichert. Hierbei tritt aber die Schwierigkeit ein, daß die Niederschläge unmittelbar an der Anode entstehen und sich auf ihr als ein hohen Widerstand bietendes Diaphragma festsetzen können, anstatt auf den Boden des Elektrolysiergefäßes herabzusinken. C. LUCKOW²⁾ hat nun gezeigt, daß diese Unannehmlichkeit dadurch beseitigt wird, daß neben den das Anodenmetall fällenden auch solche Alkalisalze im Elektrolyten sind, mit deren Anionen das Metall lösliche Salze bildet.

Zu praktischer Anwendbarkeit ist dieses Verfahren für die elektrolytische Herstellung von basischem Bleikarbonat und von Bleichromat, also von Bleiweiß und Chromgelb aus Bleianoden von LUCKOW durchgebildet worden. Als Elektrolyt ist eine verdünnte, zweckmäßig 1,5prozentige Lösung von Alkalisalzen, von denen bis 90% aus dem „Lösungssalz“, dem Natriumchlorat, und 20 bis 10% aus dem „Fällungssalz“, Soda oder Natrium-(bzw. Kalium)chromat, bestehen. Bei einer Stromdichte von 0,002 bis 0,005 Amp/qcm wird bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Bleielektroden mit etwa 1,4 Volt elektrolysiert. Dabei rollt von den ganz blank haltenden Anoden der feinpulvrige Niederschlag von Bleikarbonat oder -chromat dauernd herab. Führt man ferner in dem Maße, wie gleichzeitig Alkali sich bildet, d. h. also auch in dem Maße wie das Bleisalz ausfällt, von diesem gebundene Säure, also Kohlensäure bzw. Chromsäure, zu, so gelingt es, dauernd das Fällungssalz zu ersetzen und dadurch den Elektrolyten auf konstanter Zusammensetzung zu halten. Soll Bleiweiß, basisches Bleikarbonat, $PbCO_3$, $Pb(OH)_2$, gewonnen werden, so ist die Zufuhr der mit Luft verdünnten Kohlensäure so zu regeln, daß der Elektrolyt immer eine geeignete Hydroxylkonzentration behält. Technisch geschieht dies in der Weise, daß das Elektrolysiergefäß als Spitzkasten ausgebildeter Holzbottich ist, auf dessen Boden sich der Niederschlag ansammelt. Mit diesem läuft der Elektrolyt zu einer Filteranlage ab, von der das Filtrat einem Hochbehälter zugeführt wird und hier einem Kohlensäurestrom entgegenrieselt, um dann zu den Bädern zurückzukehren. Das erhaltene Bleiweiß soll von ebenso schöner Deckkraft und nicht teurer sein als das Kammerbleiweiß, dessen Herstellung aber in höherem Grade als die elektrolytische die Gefahr der Staubvergiftung der Arbeiter mit sich bringt.

Für das Gelingen des Verfahrens ist vor allem die Benutzung der Lösungssalze, und zwar in dem angegebenen großen Überschusse erforderlich, und ebenso ist die Anwendung einer kleinen Stromdichte von Bedeutung. Vermindert man nämlich unter Konstanthaltung der Gesamtsalzkonzentration des Elektrolyten allmählich das Lösungssalz, oder steigert man endlich die Stromdichte weit über 0,005 Amp/qcm hinaus, so rollen, wie M. LEBLANC und E. BINDSCHEDLER³⁾ und

¹⁾ R. LORENZ, Zeitschr. anorg. Chem. 12, 436; vgl. auch ebenda 442 (1896).

²⁾ D. R. P. 91707 (1894); Zeitschr. Elektroch. 3, 482 (1897).

³⁾ Zeitschr. Elektroch. 8, 255 (1902).

A. ISENBURG¹⁾ gezeigt und erklärt haben, die Bleiniederschläge nicht mehr von der Anode ab, sondern überziehen diese in dichter Schicht, und je mehr Lösungssalz zurücktritt, um so mehr entsteht hinter dieser Schicht Bleisuperoxyd unter starkem Anstieg des Anodenpotentials, und um so stärker besteht die elektrische Stromarbeit in der Entwicklung von Sauerstoff.

Damit die Anode sich glatt auflöst, muß offenbar die Fällung der Bleisulfate in einiger Entfernung von ihr erfolgen. In je größerer Verdünnung die aufeinander wirkenden Ionen sich befinden, um so langsamer fallen die aus sich bildenden Niederschläge aus einer Lösung aus. Deshalb ist einerseits niedrige Stromdichte, welche immer nur kleine Blei-Ionenkonzentrationen erzeugt, von Bedeutung. Durch die Anwesenheit überschüssiger Lösungssalze, als welche Natriumchlorat auch Natriumnitrat, -acetat oder -perchlorat dienen können, wird andererseits immer nur ein kleiner Teil der Anionen des Fällungssalzes zum Transport des positiven Stromes nach der Anode hin benutzt. Nachdem am Beginn des Stromdurchtritts in deren unmittelbarer Nähe zunächst die Anionen des Fällungssalzes von den von der Anode ausgehenden Blei-Ionen ausgefällt sind, erreichen die später entstehenden Blei-Ionen das Fällungsmittel erst allmählich in einiger Entfernung von der Anode. Würden die Lösungssalze wegbleiben, so wären die fällenden Anionen die einzigen, welche den Strom der Anode zuführten. Bleiniederschläge müssen dann dicht auf dieser entstehen und überziehen dann mit einer für den Strom schwer passierbaren Schicht. Dadurch steigt das Anodenpotential so stark, daß Blei sich vierwertig löst und durch Hydrolyse das Bleisuperoxyd entsteht, und dann an diesem als unlöslicher Anode Sauerstoff entwickelt.

Verwendet man bei dem beschriebenen Verfahren an Stelle von Soda Chromat Natriumsulfat bei Gegenwart von nur wenig Chlorat, so entsteht, wie LUCKOW fand, kein Bleisulfat, sondern ausschließlich Bleisuperoxyd. Mit dieser Erscheinung im Zusammenhange steht jedenfalls auch der oben (S. 152) erwähnte für die Technik des Bleisammlers so wichtige, im einzelnen freilich noch ungeklärte Einfluß gewisser „Lösungssalze“ auf die Schnelligkeit der Formierung von Bleisuperoxydplatten aus metallischem Blei.

Benutzt man andererseits Bleianoden bei der Elektrolyse starker Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,7 bis 1,8, so lösen sie sich, wie K. ELBS und F. FISCHER fanden²⁾, bei guter Kühlung mit Stromausbeuten bis zu 70% zu Plumbisulfat $Pb(SO_4)_2$ auf, welches teils sofort, teils nach einigem Stehen des Elektrolyten als weißes Pulver sich abscheidet. Es wird durch Wasser außerordentlich leicht hydrolytisch gespalten: $Pb(SO_4)_2 + 2 H_2O \rightleftharpoons PbO_2 + 2 H_2SO_4$, geht also in verdünnterer Lösung leicht in Bleisuperoxyd über, und zwar um so vollständiger je höher die Verdünnung der Schwefelsäure ist. In ähnlicher Weise entsteht aus hoch konzentrierter Chromsäure oder Phosphorsäurelösung die Plumbisäure dieser Säure³⁾.

Gegenüber starker Salzsäure geht eine Bleianode unter Bildung von Plumbichlorid in Lösung. Da aber diese Lösung leicht Chlor absorbiert und dadurch das Bleichlorid in die interessante Plumbichlorwasserstoffsäure H_2PbCl_6 übergeht: $PbCl_2 + 2 HCl + Cl_2 = H_2PbCl_6$, so hat K. ELBS⁴⁾ für diese eine sehr bequeme elektrolytische Darstellung ausgearbeitet, welche darin besteht, daß man zwei Anoden anwendet, eine am Boden der Zelle befindliche Kohlenplatte und eine über ihr hängende Bleianode. Führt man jeder von ihnen etwa die gleiche Strommenge zu, so strömen von beiden Anoden die nach obiger Gleichung erforderlichen Mengen von gelöstem Bleichlorid und Chlor einander entgegen, und

¹⁾ Ebenda 9, 275; vgl. auch G. JUST, ebenda 9, 547 (1904).

²⁾ Zeitschr. Elektroch. 7, 343 (1900).

³⁾ K. ELBS und R. NÜBLING, Zeitschr. Elektroch. 9, 780 (1903).

⁴⁾ Zeitschr. Elektroch. 8, 512 (1902); 9, 776 (1903).

steht, wenn die Kathode durch ein Diaphragma abgetrennt ist, mit einer Stromausbeute von 70 bis 80% bei 10°, und bei $D_A = 0,006$ bis $0,008$ Amp/qcm an einer Bleianode und $D_A = 0,04$ Amp/qcm an der Kohle, Plumbichlorwasserstoffsäure, wenn man auf 1 Liter des aus Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,18 stehenden Elektrolyten 20 bis 25 Amp/Std. entsendet. Durch Zusatz der Chloride von Basen, wie Ammoniak, Pyridin, Chinolin, fallen deren kristallisierte, schwer lösliche Salze mit Plumbichlorwasserstoffsäure, z. B. $(NH_4)_2PbCl_6$, aus dem Elektrolyten aus.

Eine Verbindung, bei deren Herstellung man sich mit Vorliebe der elektrolytischen Auflösung einer Metallanode bedient, ist die Eisensäure, deren tiefrote ferrische Alkalisalze R_2FeO_4 durch Elektrolyse von Kalilauge mit einer Anode aus reinem Eisen zuerst von J. C. POGGENDORF¹⁾ erhalten wurden. Sie entstehen aber — und zwar bei zunehmender Reinheit des Eisens in immer geringerer Stromausbeute — wie F. HABER und W. PICK²⁾ feststellten, auch aus Stahl, Schmiedeeisen oder reinem elektrolytischen Eisen, wenn man diese von Zeit zu Zeit durch kurze anodische Polarisation oder durch dauernde anodische Polarisation mit kleinen Stromdichten zur Ferratbildung anregt. Mit steigender Temperatur wird das Potential einer Anode aus reinem Eisen erheblich weniger negativ und zugleich sinkt die Stromausbeute an Ferrat und vermindert sich diejenige an Sauerstoff. Aus einer Anode von reinem Eisen erzeugt der Strom das Ferrat in fast theoretischer Menge bei 70° in Natronlauge vom spezifischen Gewicht 1,47 und einer Stromdichte 0,001 Amp/qcm. Ersatz der Natronlauge durch Kalilauge oder Verminderung der Alkalität des Elektrolyten beeinträchtigen die Ferratbildung, welche auch bei 70° in etwa 10prozentiger Natronlauge schon gering ist. Beim Kochen geht eine in starker Alkalilauge hergestellte Natriumferratlösung unter Sauerstoffentwicklung in farbloses Natriumferrit $Na_2Fe_2O_4$ über, welches beim Stehen der erkalteten Lösung in weißen Kristallen sich abscheidet und durch Wasser äußerst leicht unter Abscheidung von braunem Eisenhydroxyd katalytisch gespalten wird.

¹⁾ Poggend. Ann. 54, 161 (1841).

²⁾ Zeitschr. Elektroch. 7, 215 (1900) u. 713 (1901).

Kapitel 13.

Elektrolytische Reduktion.

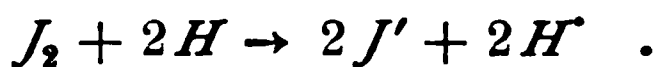
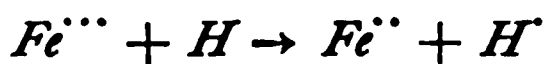
1. Theorie der elektrolytischen Reduktion.

a) Allgemeines.

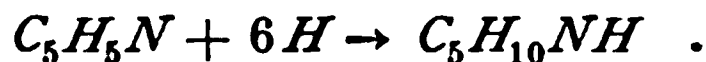
Ein sehr ausgedehntes Gebiet der angewandten Elektrochemie ist das der elektrolytischen Reduktion. Sie beruht darauf, daß Wasserstoff, welcher durch Ladung von Wasserstoffionen an einer Kathode vom Strome erzeugt wird, mit Elektrolyten vorhandenen Oxydationsmitteln in Wechselwirkung zu treten und zu reduzieren vermag. Da der elektrische Strom gewissermaßen ein nicht materiell chemisches Reagenz ist, erfolgt elektrolytische Reduktion, ohne daß reduzierende Stoff das Reduktionsprodukt verunreinigt, welches bei rein chemischer Reduktion stets von einem Oxydationsprodukt des Reduktionsmittels trennt werden muß. Hierin liegt ein sehr wichtiger Vorzug der elektrolytischen Reduktion.

Diese kann von zweierlei Art sein:

1. Der kathodisch abgeschiedene Wasserstoff reduziert in der Weise, wie er von der Kathode als Ion in den Elektrolyten zurückkehrt und die erforderliche positive Ladung von reichlich positiv geladenen, eines Teils Ladungen sich entledigenden Kationen oder durch Entstehung von negativen Ladungen, also von Anionen, erhält — elektrolytische Reduktion (Ladungsänderung):



2. Der kathodisch abgeschiedene Wasserstoff entzieht sauerstoffreichen Stoffen ihren Sauerstoffgehalt ganz oder teilweise (eigentliche Reduktion) oder wird in wasserstoffärmeren Stoffen aufgenommen (Hydrierung) — elektrolytische Reduktion durch Änderung des Sauerstoff- oder Wasserstoffgehalts der Molekeln, elektrolytische Reduktionen im engeren Sinne:



Die Fähigkeit des kathodisch abgeschiedenen Wasserstoffs, zu reduzieren, seine Reduktionsenergie, wird gemessen durch das Kathodenpotential. Die Möglichkeit, dieses in weiten Grenzen und in beliebig kleinen Abstufungen zu ändern, bedingt einen weiteren Vorzug der elektrolytischen Reduktion gegenüber chemischen, welche nur über die Potentiale eines beschränkten Kreises von Reduktionsmitteln verfügt.

Das zur elektrolytischen Abscheidung des Wasserstoffs erforderliche Elektrodenpotential ist mindestens gegeben durch

$$+ \varepsilon = RT \ln \frac{P_H}{p_H}.$$

Während, wie wir im Kapitel 10 sahen, zur elektrolytischen Entwicklung freien Wasserstoffs die Größe P_H , die elektrolytische Lösungstension des entladenen Wasserstoffs in der Elektrode, groß genug werden muß, um Atmosphärendruck zu überwinden, genügen oft viel geringere Werte von P_H , um den in der Elektrode vorhandenen Wasserstoff zur Ausübung elektrolytischer Reduktionen gegenüber sämtlichen Oxydationsmitteln zu befähigen. Durch solche Depolarisatoren wird Wasserstoff in dem Maße, als er vom Strome auf der Elektrode unter kleinem Druck erzeugt wird, dauernd wieder verzehrt, und es erfolgt jetzt reichlicher Stromabgang bei einem Kathodenpotential, welches unter dem zur Wasserentwicklung gegebenen Fall erforderlichen liegt, also negativer ist als dieses. Die chemische Leistung des Stromes an der Kathode besteht jetzt ausschließlich in der Reduktion des Depolarisators, die kathodische Stromausbeute an Reduktionsprodukten desselben beträgt 100%. Ist die Wirkung des Oxydationsmittels keine so energische, daß derselbe bei gegebener Stromstärke Wasserstoff von kleinerem P_H , als zur Entwicklung freien Wasserstoffs nötig ist, mit der gleichen Geschwindigkeit verbraucht, so der Strom diesen Wasserstoff erzeugt, so verbleiben unverbrauchte Anteile des Wasserstoffs in der Elektrode, seine Konzentration und damit sein elektrolytischer Dampfdruck steigen, und das Potential erreicht den zur Entwicklung freien Wasserstoffs erforderlichen Betrag. In solchem Falle wird elektrolytische Reduktion nur auf einem kleineren oder größeren Teile des Stromes, also mit einer unter 100% stehenden Stromausbeute, durchgeführt werden; denn es besteht die Tatsache, daß Wasserstoffgas, im Zustande der Molekel H_2 , von der Elektrode entweichender Wasserstoff keine oder nur äußerst geringfügige Reduktionskraft besitzt.

Diesen gegenüber Oxydationsmitteln hervortretenden, eigenartigen Unterschied zwischen dem sich frei entwickelnden und dem eben auf oder in der Elektrode aus dem Ionenzustande heraustretenden, dem „naszierenden“, Wasserstoff kann man sich darin begründet denken, daß man entweder, wie wir es oben zur Erklärung des elektromotorischen Verhaltens der Oxydationsmittel schon taten, ihnen die Fähigkeit zuschreibt, einer mit ihnen in Berührung befindlichen Elektrode eine Beladung von freiem Sauerstoff unter bestimmtem Druck zu erteilen, oder daß man annimmt, daß der Vorgang der Bildung von Wasserstoffmolekeln aus den zunächst aus den Ionen entstehenden, vielleicht vom Elektrodenmaterial in Form von Hydrüren oder Legierungen gebundenen, Wasserstoffatomen: $2H \rightarrow H_2$, mit endlicher Geschwindigkeit verläuft. Dann wird ein Oxydationsmittel um so leichter eine Kathode depolarisieren, je schneller es entweder einen größeren Wasserstoffdruck immer wieder auf der Elektrode erzeugt und dadurch hier entstehenden Wasserstoff verbrennt, oder je größer die Geschwindigkeit ist, mit welcher es Wasserstoffatome verbraucht, verglichen mit derjenigen, mit welcher diese in Wasserstoffmolekeln übergehen. Da meist, wie wir sehen werden, die Kathodenpotentiale, bei denen Oxydationsmittel reduziert werden, erheblich oberhalb von deren Eigenpotentialen liegen, so wird es den späteren Darlegungen entsprechen, wenn wir der zweiten Auffassung den Vorzug geben.

In folgendem soll zunächst angenommen werden, daß die kathodische Beteiligung des Stromes ausschließlich eine Reduktionswirkung ist und ohne Wasserstoffentwicklung verläuft, eine Bedingung, welcher in sehr vielen Fällen praktisch nicht zu entsprechen ist.

b) Die elektrolytische Reduktion durch Ladungsänderung.

Der Vorgang einer elektrolytischen Reduktion durch Ladungsänderung besteht im wesentlichen auf einer ähnlichen Verschiebung eines elektrochemischen

Gleichgewichts durch kathodische Polarisierung, wie etwa die kathodische Metallabscheidung: es handelt sich bei beiden Fällen um umkehrbare Vorgänge. Es wurde oben (S. 128) schon gezeigt, daß an einer Elektrode, welche z. B. mit einer Ferro-Ferri-Lösung im elektrischen Gleichgewicht ist, auch das Gleichgewicht $Fe^{+++} + H \rightleftharpoons Fe^{++} + H^+$ herrscht. Für dieses verlangt das Massenwirkungsgesetz

$$(1) \quad \frac{c_{Fe^{+++}} \times c_H}{c_{Fe^{++}} \times c_{H^+}} = \text{konst.}$$

Bezeichnet P_H den elektrolytischen Lösungsdruck der jenem Gleichgewicht entsprechenden Wasserstoffkonzentration in der Elektrode, p_{H^+} den zugehörigen osmotischen Druck des H^+ in der Lösung, so folgt, da P_H proportional c_H und p_{H^+} proportional c_{H^+} ist, daß auch ist

$$(1a) \quad \frac{c_{Fe^{+++}} \times P_H}{c_{Fe^{++}} \times p_{H^+}} = \text{konst.} = k$$

Das Potential der gedachten Elektrode kann daher ebensowohl durch

$$+ \varepsilon = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_H}{p_{H^+}}$$

wie durch

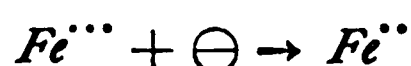
$$(2) \quad + \varepsilon = \frac{RT}{F} \ln k \frac{c_{Fe^{++}}}{c_{Fe^{+++}}}$$

ausgedrückt werden.

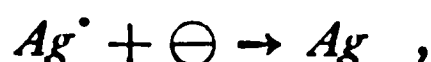
Werden nun einer so auf ihrem Eigenpotential oder „natürlichen“ Potential befindlichen Elektrode von außen negative Ladungen zugeführt, wird also im Sinne unserer Bezeichnungsweise ihr Potential positiver gemacht, so kann die Folge der dadurch hervorgerufenen Verschiebung des elektrischen Gleichgewichts nur eine Erhöhung von P_H auf Kosten verschwindender H^+ sein (vgl. S. 165), und diese

muß begleitet sein von einer Änderung des Konzentrationsverhältnisses $\frac{c_{Fe^{++}}}{c_{Fe^{+++}}}$ zu

ungunsten von $c_{Fe^{+++}}$ zugunsten von $c_{Fe^{++}}$, d. h. es muß Reduktion von Ferri- zu Ferroion stattfinden. Da also die Stromwirkung diesen Ionenvorgang hervorruft und man sie nach Formel (2) formal auch so behandeln kann, als bestände sie nur in diesem, so kann man den kathodischen Vorgang auch schreiben:



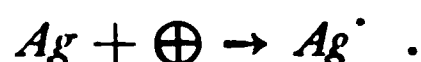
analog



wobei man jedoch aus den schon bei Besprechung der elektromotorischen Betätigung einer Ferri-Ferro-Elektrode erörterten Gründen wieder zu berücksichtigen hat, daß die erstere Gleichung nur der vereinfachte Ausdruck eines in Wirklichkeit wohl nicht ohne Mitwirkung des Wasserstoffs verlaufenden Vorganges ist.

Polarisiert man dagegen die gedachte Elektrode durch Zuführung positiver Ladungen, also anodisch, macht man also ihr Potential negativer, so müssen in ihr H^+ entstehen, also P_H sich vermindern, womit eine Verschiebung des Konzentrationsverhältnisses $\frac{c_{Fe^{++}}}{c_{Fe^{+++}}}$ zugunsten von $c_{Fe^{+++}}$, also eine Oxydation von Ferro-

zu Ferri-Ion eintreten muß. Auch hier besteht rein formal die Analogie:



Ganz ähnlich kann man sich das Verhalten einer Jodelektrode vorstellen, wenn man an ihr bei ihrem natürlichen Potential das Gleichgewicht $J_2 + 2H \rightleftharpoons 2J^- + 2H^+$ annimmt. Dieses Potential ist also, wenn P_H und p_{H^+} sich jetzt auf die

gleichgewicht herrschenden H - bzw. H' -Konzentration beziehen, ebensogut

$$+ \varepsilon = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_H}{p_{H'}} \right)^2$$

$$- \varepsilon = \frac{RT}{2F} \ln \frac{k' c_{\gamma_2}}{(c_{\gamma'})^2}$$

ken. Durch kathodische Polarisierung muß sich hierbei c_{γ_2} vermindern, den Vorgang, den man



kann, also durch eine Reduktion, während bei anodischer Polarisierung vermehren muß durch den Vorgang



ydation.

e nun an einer Silberelektrode, welche in Silberlösung taucht, mit beher Stromstärke Silberabscheidung vor sich geht, sowie ihr von außen Ladungen, Silberauflösung aber, sobald ihr positive Ladungen aufgezwungen so findet auch an einer Ferro-Ferri-Elektrode oder an einer Jodelektrode anodischer Polarisierung über das Eigenpotential hinaus alsbald Reduktion, sprechender anodischer Polarisierung alsbald Oxydation statt, und zwar d mit beträchtlicher, mit stärker werdender Polarisierung rasch ansteigender ärke. Denn in allen drei gedachten Fällen handelt es sich um Ionen-ge, und solche dürfen wir ja (S. 170) im allgemeinen als mit nahezu ch großer Geschwindigkeit verlaufend annehmen, also nicht durch merkliche tände beeinträchtigt, welche sie hindern, sich zu vollziehen, wenn hierzu e Gelegenheit bietet. Sobald also durch Überschreiten des Eigenpotentials Elektrode nach der einen oder anderen Richtung die Möglichkeit eines ions- oder Oxydationsvorganges gegeben ist, wird dieser auch mit erheblicher indigkeit, also erheblicher Stromstärke eintreten. Für elektrolytische Re- en (und Oxydationen) unter Ladungsänderungen muß also die Stromstärke-ungskurve nach Überschreiten des Eigenpotentials der vorliegenden Lösung ansteigen; F. HABER und R. RUSS¹⁾ haben dies auch für eine Jodjodwasser-ung durch sorgfältige Untersuchungen bestätigt (s. Fig. 73 auf S. 303).

egenüber einer kathodischen Metallabscheidung tritt nun aber bei diesen tionen ein Unterschied hervor. Denken wir uns eine Metallelektrode in

Metallsalzlösung tauchend, so daß ihr Potential $+ \varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$ wäre, und

ieren diese um einen bestimmten kleinen Betrag $\Delta \varepsilon$ über ihr Eigenpotential kathodisch, während wir die Konzentration der Metallionen in der Lösung nt und durch geeignete Rührung auch an der Kathode auf bestimmtem e (S. 167) halten, so wird die durch die Polarisierung bewirkte Störung leichgewichtes zwischen Kathode und Lösung einen Strom von konstanter hervorrufen, da die Geschwindigkeit der Metallabscheidung nur durch die- der Nachlieferung der Metallionen aus der Lösung an die Kathode be- ist, bei konstanter Konzentration des gut bewegten Elektrolyten also sehr ach Stromschluß unveränderlich ist. Die Metallabscheidung kann angesichts onstanz von P an der gegenseitigen Entfernung von $\varepsilon + \Delta \varepsilon$ und ε nichts

n Falle der Reduktion eines in der Lösung vorhandenen Stoffes zu einem ls in der Lösung verbleibenden, also mit veränderlicher, und zwar steigen-

der Konzentration in dieser auftretenden Ionen wird nun aber durch den Fortschritt der Reduktion das natürliche Potential der Lösung, als welche wieder eine Ferri-Ferro-Lösung angenommen sei, also der Betrag $+ \varepsilon_1 = \frac{R.T}{F} \ln k \frac{c_{Fe^{2+}}}{c_{Fe^{3+}}}$, dauernd verändert. Nehmen wir an, daß auf irgend eine Weise, etwa durch Anwesenheit einer mit dem festen Stoff in Berührung befindlichen, also dauernd gesättigten Lösung des Oxydationsmittels, dessen Konzentration konstant bleibt, so muß durch Anreichern des Reduktionsproduktes im Elektrolyten immer positiver werden. Ist nun das durch kathodische Polarisierung anfangs angelegte Potential um einen gewissen Betrag, etwa $\Delta \varepsilon_1$, positiver als ε_1 , so entspricht es diesem Umstande, daß unmittelbar an der Kathode ein Verhältnis $\frac{c_{Fe^{2+}}}{c_{Fe^{3+}}}$ herrscht, in welchem $c_{Fe^{2+}}$ etwas kleiner ist als im übrigen Elektrolyten, und $c_{Fe^{3+}}$ um den gleichen Betrag größer, weil Fe^{2+} eben aus Fe^{3+} durch Reduktion entstanden ist. Wird auch durch geeignete Bewegung des Elektrolyten dafür gesorgt, daß Fe^{3+} an der Kathode mit konstanter Geschwindigkeit immer zugeführt wird, so muß auch zugleich, da, sofern Wiederoxydation an der Anode verhindert ist, im ganzen Elektrolyten $c_{Fe^{3+}}$ durch den Reduktionsvorgang gesteigert wird, sein Wert an der Kathode immer höher steigen. Damit wird der Abstand des Eigenpotentials des Elektrolyten vom angelegten konstanten Kathodenpotential, also der Betrag $\Delta \varepsilon_1$, immer kleiner und konvergiert gegen Null. Die Stromstärke wird infolgedessen auch bei guter Bewegung des Elektrolyten stetig von ihrem Anfangswert auf Null abfallen, wenn das Kathodenpotential konstant bleibt. Soll andererseits die Stromstärke konstant bleiben, so muß man in dem Maße, wie die Reduktion fortschreitet, das Kathodenpotential immer positiver machen. Schneller als im oben gedachten Falle, „polarisiert“ sich, wie man es bezeichnet, die Elektrode, wenn während der Elektrolyse auch die Konzentration des Oxydationsmittels in der Lösung veränderlich ist, also sich vermindert.

Der eben erörterte Unterschied der Metallabscheidung (nicht polarisierbare Elektrode) und der elektrolytischen Reduktion durch Ladungsänderung (polarisierbare Elektrode) macht sich bei Aufnahme der Strom-Spannungskurve dadurch geltend, daß diese im letzteren Falle nach Überschreiten des natürlichen Potentials der Elektrode nicht so steil ansteigt als im ersteren.

c) Elektrolytische Reduktion unter Verminderung des Sauerstoffgehalts der Molekel des reduzierbaren Körpers.

1. Die Bedeutung der Reaktionsgeschwindigkeit für diese elektrochemischen Vorgänge

Bei der elektrolytischen Reduktion unter Verminderung des Sauerstoffgehalts des Oxydationsmittels ist wiederum bei einem Kathodenpotential, welches unterhalb des zur Wasserstoffentwicklung erforderlichen liegt, Stromdurchgang nur in dem Maße möglich, als der entladene Wasserstoff durch den Depolarisator verbraucht wird. Aber die Wechselwirkung dieser beiden Stoffe ist hier keine solche, welche wie die Änderung von Ionenladungen außerordentlich schnell verläuft, sondern sie vollzieht sich im allgemeinen mit nur endlicher Geschwindigkeit, wie solches für rein chemische Oxydationen und Reduktionen organischer Körper allgemein bekannt ist. Das Verdienst, auf diesen für die Theorie der elektrolytischen Reduktion grundlegenden Punkt zuerst hingewiesen zu haben, gebührt F. HABER¹⁾.

¹⁾ Zeitschr. phys. Ch. 32, 193 (1900); Zeitschr. angew. Ch. 1900, 433; Zeitschr. Elektrochem. 7. 304 (1900).

Erinnern wir uns der Berthollet-Nernstschen Auffassung (S. 171) der Reaktionsgeschwindigkeiten:

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{\text{Triebkraft}}{\text{Widerstand}}$$

heißt das im vorliegenden Falle, daß, auch wenn die Möglichkeit für die Wechselwirkung von Wasserstoff und Depolarisator dem Kathodenpotential, also die Triebkraft nach besteht, diese sich noch nicht in irgend erheblichem Maße betätigen braucht, wenn dieser Betätigung merkliche Widerstände entgegenstehen. Man sieht aber auch, daß man die Reaktionsgeschwindigkeit, hier also die Stromstärke, steigern, die Widerstände überwinden kann durch Erhöhung der Triebkraft, also hier des Kathodenpotentials, unter welchem man die Wasserstoffionen sich entladen läßt.

Die Möglichkeit für den Beginn der Depolarisation ist gegeben, sowie man das Kathodenpotential über das Eigenpotential der Elektrode im vorliegenden Elektrolyten von außen her steigert. Daß dieses Eigenpotential von Oxydationsmitteln, welche bei ihrer Betätigung keine Änderungen von Ionenladungen betreiben, bald — für umkehrbare Wirkungen — einem Gleichgewicht entspricht, bald — bei nicht umkehrbaren Wirkungen — weit von einem solchen entfernt liegen und dann sehr unbestimmt sein kann, wurde in Kapitel 8 (S. 134 und 135) gezeigt. Nehmen wir ein Potential der ersteren Art an, also ein wirkliches Gleichgewichtspotential, z. B. das einer Elektrode, welche in eine Lösung von Chinon und Hydrochinon taucht, ein Potential, welches wir oben (S. 134) als völlig analog dem einer Ferri-Ferro-Elektrode oder einer Jod-Jodid-Elektrode kennen lernten, es folgt, da der Reduktion des Chinons (wie der Oxydation des Hydrochinons) gewisse Reaktionswiderstände entgegenstehen, daß durch eine geringe kathodische oder anodische Polarisierung über das Gleichgewichtspotential der Lösung hinaus noch keineswegs ein schnelles Ansteigen des Stromdurchganges hervorgerufen wird, sondern daß zur Herbeiführung desselben erst die Polarisierung erheblich, und zwar so weit gesteigert werden muß, daß die Reduktion des Chinons (bzw. die Oxydation des Hydrochinons) mit einer einen stärkeren Stromdurchtritt gestattenden Geschwindigkeit sich vollzieht. Dieser wichtige Unterschied der beiden hier behandelten Arten der elektrolytischen Reduktion (und Oxydation) ist von F. HABER und R. RUSS¹⁾ klagestellt und experimentell bewiesen worden.

Den Sachverhalt erläutern die folgenden Versuchsergebnisse²⁾, welche an einer glatten Platinelektrode gewonnen wurden, als diese einerseits in einer Lösung von Chinhydrin, der Verbindung gleicher Molekeln von Chinon und Hydrochinon



andererseits in einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure mit ansteigendem Potential erst kathodisch, dann anodisch polarisiert wurde.

In der Kurvenzeichnung Fig. 73 sind die Abstände der beobachteten Potentiale vom natürlichen Potential der betreffenden Elektrode als Abszissen, die zu-

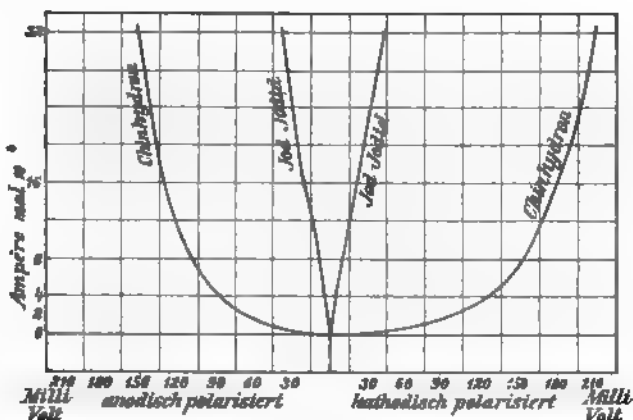


Fig. 73.

¹⁾ Zeltschr. physik. Ch. 47, 257 (1904).

²⁾ A. u. O. S. 316, Versuch IIa und IIb; S. 326, Versuch a und b.

Strom in Ampere $\times 10^{-4}$ auf 1,5 qcm	Potential bei kathodischer Polarisierung	Abstand vom natürlichen Potential in Volt	Potential bei anodischer Polarisierung in Volt	Abstand vom natürlichen Potential in Volt
1. Der Elektrolyt enthält 0,2 Grammäquivalente Chinhydron in 1 Liter				
0	— 0,6600		— 0,6600	
0,25	— 0,6296	+ 0,0304	— 0,6851	— 0,0251
0,5	— 0,6102	+ 0,0498	— 0,7001	— 0,0401
1	— 0,5881	+ 0,0719	— 0,7170	— 0,0570
2	— 0,5624	+ 0,0976	— 0,7340	— 0,0740
4	— 0,5348	+ 0,1252	— 0,7515	— 0,0915
8	— 0,5074	+ 0,1526	— 0,7695	— 0,1095
16	— 0,4820	+ 0,1780	— 0,7885	— 0,1285
32	— 0,4525	+ 0,2075	— 0,8083	— 0,1483
64	— 0,4221	+ 0,2379	— 0,8301	— 0,1701
2. Elektrolyt enthält 0,2012 Grammäquivalente Jod und 0,0726 Gramm- äquivalente Jodwasserstoff in 1 Liter				
0	— 0,6737		— 0,6745	
0,25	— 0,6733	+ 0,0004	— 0,6745	— 0,0000
0,5	— 0,6728	+ 0,0009	— 0,6745	— 0,0000
1	— 0,6720	+ 0,0017	— 0,6750	— 0,0005
2	— 0,6708	+ 0,0029	— 0,6765	— 0,0020
4	— 0,6680	+ 0,0057	— 0,6787	— 0,0042
8	— 0,6636	+ 0,0101	— 0,6829	— 0,0084
16	— 0,6533	+ 0,0204	— 0,6917	— 0,0172
32	— 0,6292	+ 0,0445	— 0,7098	— 0,0353
64	— 0,562	+ 0,111	— 0,7424	— 0,0619

gehörigen Stromstärken als Ordinaten eingetragen, und man sieht, wie Jodjodwasserstoffsäure alsbald bei Überschreiten des natürlichen Potentialhafter Stromdurchgang eintritt, während beim Chinhydron hierzu erst eine liche Potentialsteigerung sowohl bei kathodischer wie bei anodischer Polaris erforderlich ist.

Während in gut bewegtem Elektrolyten Elektroden aus Metallen, welche ihrer Lösung vom Strome abscheidbar sind, in den Lösungen ihrer einfachen im allgemeinen nur sehr wenig über ihr Eigenpotential hinaus polarisiert werden können, und Elektroden, an denen Änderungen der Ionenladungen lediglich Elektrolyten sich vollziehen, schon etwas erheblicher, wenn auch immer noch über ihr Eigenpotential sich polarisieren lassen, gestatten solche Elektroden denen der ihr Potential bestimmende Vorgang nur mit beschränkter Geschwindigkeit verläuft, auch in bewegter Lösung sehr beträchtliche Polarisierung über Gleichgewichtspotential hinaus, bis lebhafter Stromdurchtritt durch sie erfolgt hier erörterten Unterschiede sind also, wie man sieht, nur graduelle.

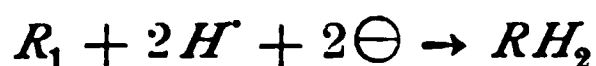
II. Über die Beziehung des Kathodenpotentials zur Stromstärke und zur Konzentration des Depolarisators bei elektrolytischen Reduktionen im engeren Sinne.

Der eben gekennzeichnete Unterschied der elektrolytischen Reduktion, welche unter Ladungsänderung, und derjenigen, welche unter Änderung des stoff- bzw. Wasserstoffgehalts der Depolarisatoren verlaufen, lehrt, daß bei Vorg

zteren Art das natürliche Potential der Elektrode gegen den Elektrolyten im gleichen Sinne maßgebend ist für den „Beginn“ des Vorganges wie bei Reaktionen. Es ist daher auch für die theoretische Behandlung solcher elektrolytischen Reduktionen nicht von ausschlaggebender Bedeutung, daß wir die Potentialpotentiale vieler nicht umkehrbarer Oxydationsvorgänge nur unsicher kennen. Unter Berücksichtigung der Geschwindigkeit solcher elektrolytischen Reduktionen ist aber ihre Theorie von HABER¹⁾ eingehend entwickelt worden.

Als reduzierbare Körper kommen hierbei sowohl Ionen, wie NO_3' , NO_2' , ClO' , als auch Nichtelektrolyte, wie $C_6H_5NO_2$, $C_6H_4O_2$, CH_3COCH_3 , in Frage. Ein grundsätzlicher Unterschied beider Stoffarten für den Verlauf der Reduktion besteht nicht, da es sich bei allen jenen Fällen nur um eine Entziehung von Sauerstoff aus dem Depolarisator handelt. Sollen Nichtelektrolyte reduziert werden, so ist zur Ermöglichung des Stromdurchganges, der Elektrode in Lösung, ein Elektrolyt hinzuzufügen, welcher an der Kathode Wasserstoff entwickeln vermag. Je nachdem dieser eine Säure oder ein Alkalisalz, bzw. freies Alkali ist, herrscht an der Kathode saure oder alkalische Reaktion, wodurch der Verlauf der Reduktion gelegentlich verschiedenartig beeinflußt werden kann. Man kann auch bei der Reduktion sauerstoffhaltiger Ionen den Elektrolyten an der Kathode bald sauer, bald alkalisch halten.

Nehmen wir nun an, daß an der Kathode eine elektrolytische Reduktion im Sinne der Gleichungen



abzufließen geht. Die elektrische Energie, welche hierzu erforderlich ist, wollen wir durch die Formel

$$E = RT \ln \frac{C_H}{c_{H'}}$$

ausgedrückt, in welcher C_H die während des Vorganges in der Elektrodenoberfläche herrschende, dauernd vom Depolarisator verminderte und vom Strom erzeugte Wasserstoffkonzentration ist, während $c_{H'}$ sich auf den Elektrolyten bezieht. Die Geschwindigkeit eines Vorganges, wie er etwa der ersteren der obigen Gleichungen entspricht, und den wir als einen eindeutig, nicht umkehrbar, annehmen wollen, wird für konstante Temperatur nach den Gesetzen der chemischen Massenwirkung ausgedrückt durch die Formel:

$$-\frac{dC_{RO}}{dt} = k C_{RO} (C_H)^2$$

Hierin bedeutet $-dC_{RO}$ die Konzentrationsverminderung, welche RO in der Zeiteinheit dt erfährt, das Verhältnis beider entspricht also dem in der Zeiteinheit von der Reaktion vollzogenen Umsatze, der Reaktionsgeschwindigkeit. Hier nur von solchen elektrolytischen Vorgängen die Rede sein soll, welche an der Kathode der theoretischen Stromausbeute verlaufen, so ist die in der Zeiteinheit bewirkte Konzentrationsverminderung von RO der Stromstärke J proportional:

$$-\frac{dC_{RO}}{dt} = k' J$$

Aus (5) und (6) folgt unter Zusammenziehung der Konstanten

$$J = k'' C_{RO} (C_H)^2$$

$$\text{bzw. } C_H = \left(\frac{J}{k'' C_{RO}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

¹⁾ A. u. O.

Setzt man diesen Wert von C_H in (4) ein, so erhält man;

$$(8) \quad E = \frac{RT}{2} \ln \frac{J}{k'' C_{RO} (c_H)^2}.$$

Hält man während des Prozesses c_H konstant, was meist leicht mit befriedigender Annäherung zu erreichen ist, so kann auch $(c_H)^2$ in die Konstante mit eingebracht werden, und man erhält schließlich

$$(9) \quad E = \frac{RT}{2} \ln \frac{J}{k_1 \cdot C_{RO}},$$

wofür man auch schreiben kann

$$(10) \quad E = \frac{RT}{2} \ln \frac{J}{C_{RO}} - \text{konst.}$$

Die Konstante k_1 in (9) ist also, wie aus dieser Entwicklung hervorgeht, ein Multiplum von k in (5), also der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des fraglichen Vorganges. Der Wert C_{RO} ist natürlich die unmittelbar an der

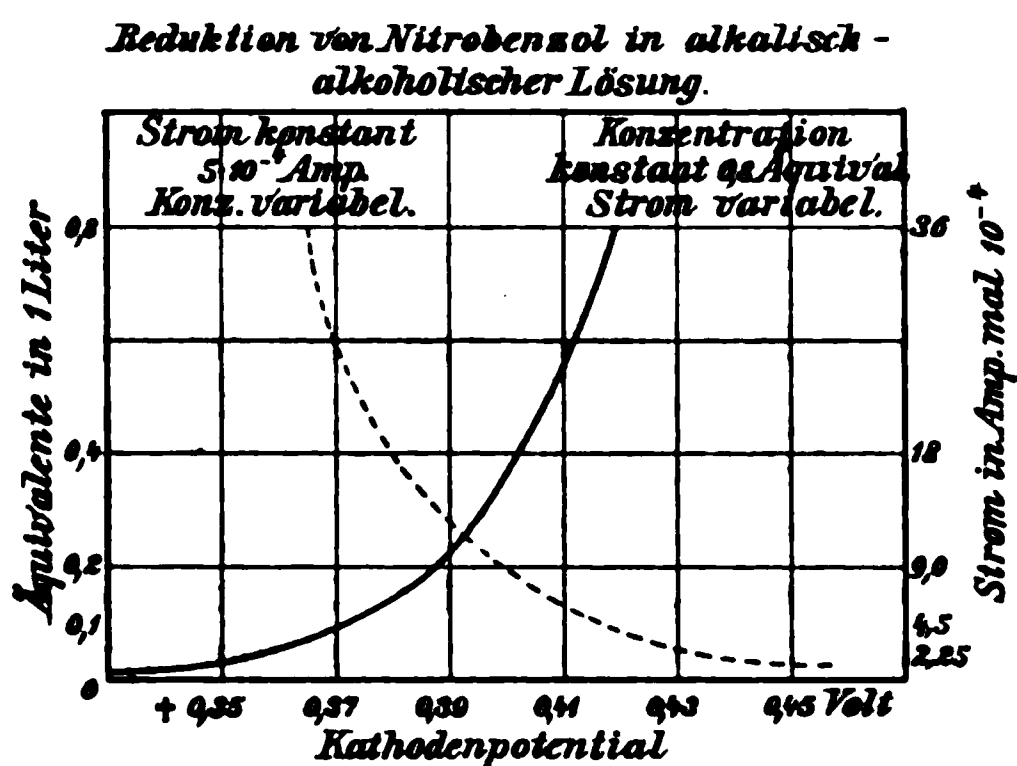


Fig. 74.

der Konzentration des Depolarisators in vielen von F. HABER¹⁾ und von anderen genau studierten Fällen den Tatsachen. Die genannten Beziehungen lassen sich stets durch Kurven²⁾, wie sie in der nebenstehenden Figur 74 gezeichnet wiedergeben. In dieser stellt die ausgezogene Kurve den Einfluß verschiedener Stromstärken auf das Kathodenpotential dar; erstere sind auf der rechten Seite der Figur verzeichnet. Die punktierte Kurve zeigt den Einfluß verschiedener Konzentrationen, welche auf der linken Ordinate verzeichnet sind, auf das Kathodenpotential.

Bei der sorgfältigen Verfolgung dieser Dinge zeigte sich nun aber, daß die Gleichung von der Form (9) den Beobachtungen quantitativ nicht ganz entsprach, sondern daß die rechte Seite der Gleichung zur genauen Wiedergabe der Tatsachen noch mit einem Faktor x multipliziert werden muß, welcher kleiner als 1. Genauer wird die fragliche Beziehung also wiedergegeben durch

$$(11) \quad E = x \cdot \frac{RT}{2} \ln \frac{J}{k_1 \cdot C_{RO}},$$

d. h. die für eine elektrolytische Reduktion wirklich gebrauchte elektrische

¹⁾ A. a. O.

²⁾ A. a. O.

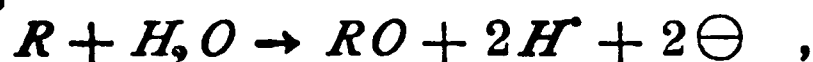
³⁾ Nach Vers. 3 u. 6a a. a. O.

etwas größer, als sie sich nach der Theorie ergibt, wenn man, wie es geschah, der Vorstellung ausgeht, daß der Depolarisator unmittelbar auf den in der Elektrodenoberfläche abgeschiedenen Wasserstoff einwirkt. Es dürfte aber nach HABER und R. RUSS zutreffender sein, den abgeschiedenen Wasserstoff auch da, wo er nicht in die Atmosphäre entweicht, ganz so wie es oben (S. 183—188) für letzteren Fall geschah, als eine, hier besonders dünne, die Elektrode bedeckende Gashaut zu denken, welche vom Depolarisator immer weggefressen, der Strom wieder ergänzt wird. Hierzu aber muß der Strom, wie es oben dargelegt wurde, gewissermaßen von jenseits der Gashaut her Ionen an dieser zur Ladung bringen, d. h. er hat eine größere elektrische Arbeit zu leisten, als wenn die Ionenladungen nur durch das in der Helmholtzschen Doppelschicht genommene, ideal dünne Dielektrikum hindurch zur Abgabe an die Elektrode gelangen. Der Faktor x erwies sich für gegebene Arbeitsbedingungen als eine Konstante.

Fügen wir schließlich noch den Fall einer umkehrbaren elektrolytischen Reduktion an, ein Fall, welcher praktisch freilich gegenüber dem erstbesprochenen zurückzutreten scheint, so nimmt für einen solchen die Formel der Reaktionsgeschwindigkeit den Ausdruck an:

$$(2) \quad -\frac{dC_{RO}}{dt} = k C_{RO} (C_H)^2 - k'' C_R C_{H_2O} \quad ,$$

in welchem Falle der durch die elektrolytische Reduktion entstandene Körper R der Summe der Gleichung



der Reduktion entgegen, sich zu betätigen strebt. In nicht zu konzentrierter oder weniger Lösung darf die Konzentration des Wassers als konstant gelten; man kann daher für (12) auch schreiben:

$$(2a) \quad -\frac{dC_{RO}}{dt} = k C_{RO} (C_H)^2 - k''' C_R \quad .$$

In ähnlicher Weise wie oben gelangt man dann hier für konstante H -Konzentration zu der Formel

$$(3) \quad E = \frac{RT}{2} \ln \frac{J + k_2 C_R}{k_1 C_{RO}} \quad .$$

Auch hier muß zum Anschluß der Theorie an die Beobachtungen ein Faktor $x > 1$ eingeführt werden. Die so erhaltene Formel:

$$(4) \quad E = x \cdot \frac{RT}{2} \ln \frac{J + k_2 C_R}{k_1 C_{RO}}$$

wurde durch die Beobachtungen von F. HABER und R. RUSS für die Reduktion des Chinons auf das beste bestätigt.

III. Katalytische Einflüsse des Kathodenmaterials.

Für nicht umkehrbar verlaufende elektrolytische Reduktionen, wie z. B. die des Nitrobenzols, zeigt Formel (11), daß deren Verlauf von zwei Konstanten x und k_1 abhängt, in welcher letzterer die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Einwirkung des Depolarisators auf den elektrolytischen Wasserstoff enthalten ist. Erkennt man sich, daß dieser, wie in Kapitel 11 (S. 196—200) gezeigt wurde, in vielen Fällen so entsteht, daß zunächst Wasserstofflegierungen des Kathodenmaterials sich bilden, oder daß er von anfangs erzeugten Alkali- oder Erdalkalilegierungen des Kathodenmaterials erst entwickelt wird, so ergibt sich die Möglichkeit, daß je nach dem Wege, auf welchem bei einem gegebenen Kathoden-

potential der Wasserstoff frei wird, er mit verschiedener Geschwindigkeit auf Depolarisator wirken können. Daraus folgt, daß für den Verlauf elektrolytischer Reduktionen das Kathodenmaterial von sehr wichtigem Einfluß sein kann.

Es kommt hinzu, daß oft lösliche Metalle, zumal im feinverteilten Zustande, kräftige Reduktionsmittel sind. Alsdann können solche auf einer Kathode vorhandenen Metalle, ganz wie der kathodisch abgeschiedene Wasserstoff, chemisch auf den Depolarisator wirken, indem sie selbst als Ionen in den Elektrolyten übergehen. Diese werden dann vom Strome wieder entladen und leicht in schwammiger Form, reduzieren wieder usw.

Wie immer nun der Mechanismus dieser Einflüsse des Kathodenmaterials zu denken sein mag, ihr Wesen besteht darin, daß die verschiedenen Kathodenmetalle Änderungen in der Geschwindigkeit der elektrolytischen Reduktionen herbeiführen können, und zwar ohne daß ihre Menge durch die Reaktion eine Änderung erfährt. Derartige Wirkungen lernten wir oben (S. 135) als katalytische¹⁾ kennen. Es ist also zu erwarten, daß das Elektrodenmaterial mannigfaltig katalytisch auf elektrolytische Reduktionen einwirken, der Faktor k_1 in (1) also in seinem Betrage vom Elektrodenmaterial abhängen wird.

Mancherlei, auf den ersten Blick recht überraschende Beobachtungen in dieser Richtung lagen vor, ehe ihre theoretische Deutung gefunden war. So wird an Zink- oder Bleikathoden Nitrobenzol in saurer Lösung weit reichlicher in Anilin vom Strome reduziert als an Platinkathoden²⁾, an welchen der Strom nur bis zum Phenylhydroxylamin reduziert. Parallel damit geht, daß Metalle, an welchen Anilin elektrolytisch entsteht, ihrerseits sehr leicht Phenylhydroxylamin rein chemisch zu Anilin reduzieren³⁾. Weitere Beispiele sind: die Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak erfolgt besonders leicht an Kupferkathoden⁴⁾; Nitrat werden nur bis zu Nitriten reduziert an mit Kupferschwamm bedeckten Kathoden, welcher den gleichen Vorgang auch rein chemisch bewirken kann⁵⁾; chlorometallische Salze unterliegen im allgemeinen nicht der elektrolytischen Reduktion, fallen aber — entsprechend der besonders leichten chemischen Reduzierbarkeit —

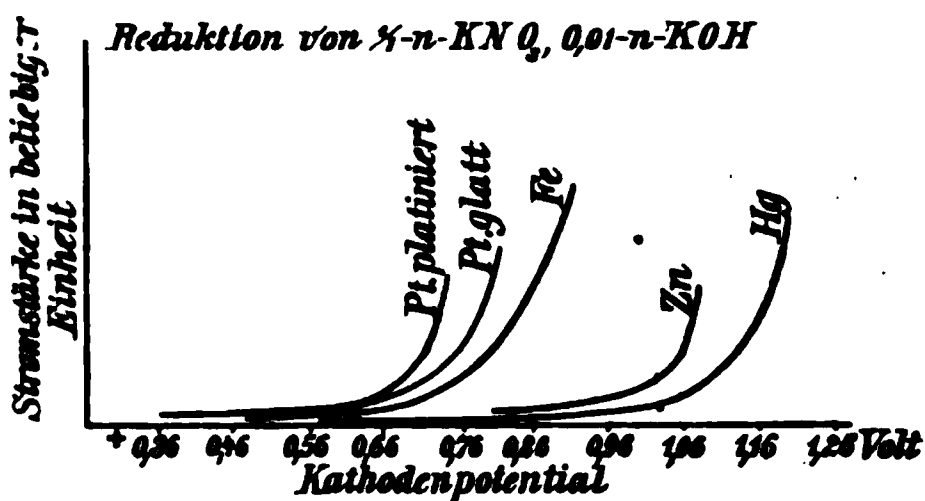


Fig. 75.

Chlorsäure durch Eisen⁶⁾ — an Eisenkathoden sehr stark anheim⁷⁾, während angesäuerte Chloratlösungen an Zink leichter als an Kadmium und an Eisen leichter als an Platin elektrolytisch reduzierbar sind⁸⁾. Indigo wird rein chemisch durch Zink und elektrolytisch allein an Zinkkathoden zu Indigweiß reduziert⁹⁾, usw.

Diese Verhältnisse hat zuerst E. MÜLLER¹⁰⁾ theoretisch näher untersucht und dabei vor allem experimentell festgestellt, daß zur Erzielung einer gewissen Stromstärke bei Gegenwart eines Depolarisators an verschiedenen Metallen sehr verschiedene Kathodenpotentiale erforderlich sind. Die nebenstehenden, die Reduktion einer Salpeterlösung gewonnenen Kurven erläutern dies (Fig. 75).

¹⁾ Es ist auch möglich, daß irgend welche im Elektrolyten vorhandenen Stoffe auf elektrolytische Reduktionen als Katalysatoren wirken. Wir werden weiter unten (S. 821) Titansalzen solche Stoffe kennen lernen.

²⁾ K. ELBS, Zeitschr. Elektroch. 2, 473 (1895).

³⁾ A. CHILESOTTI, Zeitschr. Elektroch. 7, 718 (1901).

⁴⁾ K. ULSCH, Zeitschr. analyt. Ch. 30, 11; Zeitschr. Elektroch. 8, 546 (1896).

⁵⁾ E. MÜLLER u. J. WEBER, Zeitschr. Elektroch. 9, 955 (1903).

⁶⁾ W. S. HENDRIXSON, Amer. Chem. Journ. 32, 242 (1904).

⁷⁾ F. FOERSTER, Zeitschr. Elektroch. 4, 386 (1898).

⁸⁾ A. VOEGE, Journ. phys. Chem. 3, 577 (1899).

⁹⁾ A. BINZ u. A. HAGENBACH, Zeitschr. Elektroch. 5, 103 (1898) u. 6, 261 (1899).

¹⁰⁾ Zeitschr. anorgan. Ch. 26, 1 (1900).

gen, daß die Wirkung der verschiedenen Kathodenmaterialien wesentlich parallel zur Achse der Potentiale erfolgenden Verschiebung der Stromkurven besteht. Ganz Ähnliches hat später R. Russ¹⁾ für eine Anzahl Reduktionsprozessen festgestellt. Die in Fig. 76 wiedergegebenen Kurven zeigen die von ihm gefundene Beziehung von Kathodenpotential und Stromstärke bei der Reduktion von Nitrobenzol in alkoholischer Natronlauge an verschiedenen Kathodenmaterialien.

Schreibt man die Gleichung (11) in die Form

$$E + x \frac{RT}{2} \ln k_1 C_{RO} = x \frac{RT}{2} \ln J ,$$

so sieht man, daß bei gegebenem Betrage von C_{RO} je nach der Größe von E ein mehr oder weniger erheblicher, konstanter Betrag zu addieren ist, um einen bestimmten Wert von J zu erreichen, d. h. durch wech-

selnde Beträge von k_1 wird eine

Parallelverschiebung der Strom-Potentialkurven parallel zur E -Achse hervorgerufen. Wenn nun tatsächlich in

den oben beschriebenen Fällen beobachtet ist, daß der Einfluß des Elektrodenmaterials auf die Parallelverschiebung der Strom-Potentialkurven besteht, so ist dies mit dem oben erwähnten erwiesen, daß der oben ausgesprochenen Erwartung gemäß der Einfluß des Kathodenmaterials auf die Änderung von k_1 zum Ausdruck kommt. Damit ist dieser katalytische Einfluß auch zahlenmäßig zu messen.

Ein Blick auf die Kurven Fig. 75 und 76 lehrt nun aber, daß der Einfluß des Kathodenmaterials nicht ausschließlich in einer Parallelverschiebung der Kurven besteht, sondern daß diese auch von Fall zu Fall etwas verschiedene Krümmung haben. Für eine logarithmische Kurve $x = a/y$ bestimmt der Parameter a die Krümmung. Wir werden also einen weiteren Einfluß des Elektrodenmaterials auf den Betrag des Faktors x aus obigen Kurven folgern. Angesichts der oben erwähnten Bedeutung dieses Faktors ist dies auch nur zu erwarten, da die Adsorption einer dünnen Gashaut an wechselnden Materialien offenbar in verschiedener Art und Stärke stattfinden kann.

Der Einfluß des Elektrodenmaterials auf den Verlauf elektrolytischer Reduktion ist nun nicht allein von seiner chemischen Natur abhängig. Von großer Wichtigkeit ist auch die Beschaffenheit der Oberfläche: ist diese rau oder glatt, so erfolgt die Reduktion des Depolarisators leichter, als wenn sie glatt ist. Von sehr erheblicher Bedeutung kann auch nach R. Russ die Vorpolarisierung einer Elektrode werden, indem ihre Vorpolarisierung in Abwesenheit des Depolarisators, also unter Wasserstoffentwicklung, die spätere Reduktion des Depolarisators oft sehr zu erleichtern vermag. Der durch solche Vorpolarisierung auf einer Elektrode erteilte Zustand ist ein nur vorübergehender; er verschwindet schnell bei Stromunterbrechung, langsam, wenn an ihr elektrolytische Reduktion des Depolarisators stattfindet. In Kurvenzeichnung Fig. 76 entspricht die mit Eisen I bezeichnete Kurve einer nicht vorpolarisierten, die mit Eisen II bezeichneten Kurven einer stark unter Wasserstoffentwicklung vorpolarisierten Eisenkathode.

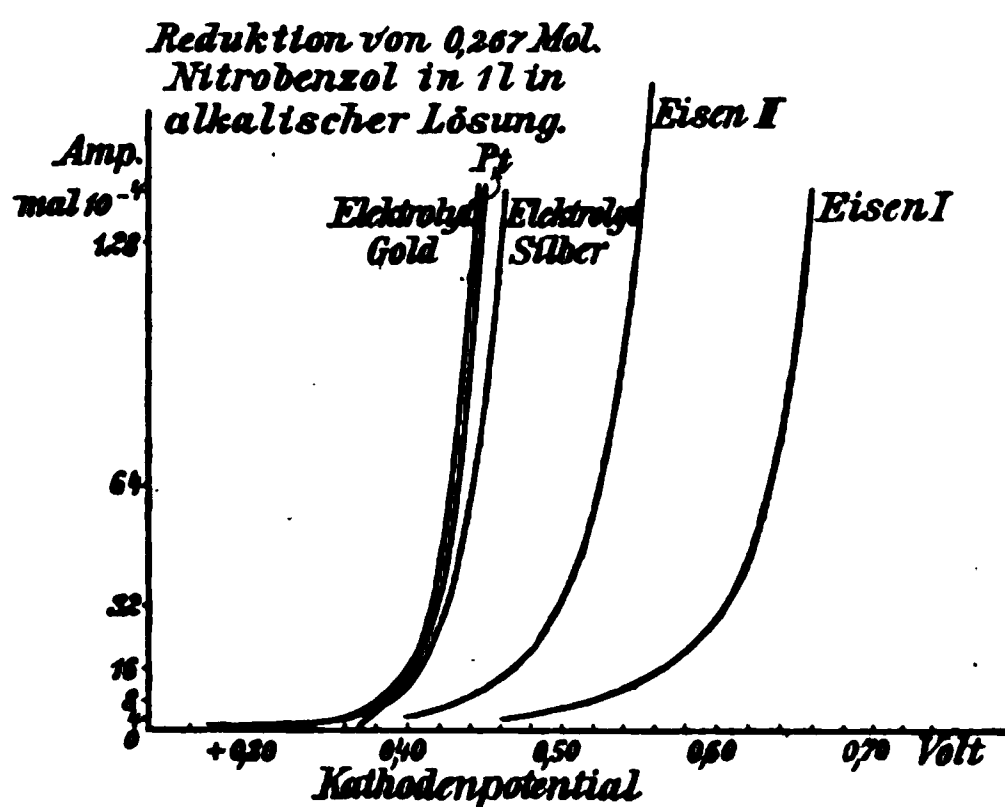


Fig. 76.

¹⁾ Zeitschr. phys. Ch. 44, 641 (1900).

Wie außerordentlich stark die Vorgeschichte der Elektrode den Wert beeinflussen kann, zeigen folgende für die Reduktion von Hypochloritlö ermittelten Werte.

Metall und Vorbehandlung der Elektrode	Konzentration des Hypo- chlorits in Äquivalenten in 1 Liter	Kathodenpoten- tial in Volt bei Strom $3,2 \cdot 10^{-4}$ Ampere auf 1,5 qcm	Funktion $E = a \log \frac{\gamma}{k_1 C_{RO}}$ für $T = 273 + 25^{\circ}$
Platin, ohne Vorpolarisierung	0,057	—	$E = 0,2036 \log \frac{\gamma}{0,0301 \cdot 1}$
Platin, lange und stark vor- polarisiert	0,8	— 0,4520	$E = 0,0996 \log \frac{\gamma}{8310 \cdot 10}$
Elektrolyt-Gold, schwach vor- polarisiert	0,457	—	$E = 0,1798 \log \frac{\gamma}{5,22 \cdot 10}$
Eisen, stark vorpolarisiert	0,8	— 0,0870	$E = 0,1444 \log \frac{\gamma}{0,131 \cdot 1}$
Eisen, schwach vorpolarisiert	0,8	— 0,0825	—

Da das Kathodenmaterial elektrolytische Reduktionen infolge seiner baren oder unmittelbaren Wechselwirkung mit dem Depolarisator beeinflü liegt auf der Hand, daß bei verschiedenen Depolarisatoren bald das eine, das andere Metall das günstigste Kathodenmaterial sein wird¹⁾. Auch der gang von alkalischem zu saurem Elektrolyten beeinflusst die Wirksamke Metalle verschiedenartig. Die folgenden den Messungen von RUSS entnom Werte erläutern dies.

Elektrodenmetall	Depolarisator Nitrobenzol 0,267 Mol in 1 Liter		Depolarisator <i>p</i> -Nitrophenol 0,066 Mol in 1 Liter
	in alkoholisch- alkalischer Lösung	in alkoholisch- saurer Lösung	in alkoholisch- alkalischer Lösung
	Kathodenpotential bei $1,8 \cdot 10^{-4}$ Amp. auf 1,5 qcm	Kathodenpotential bei $1,6 \cdot 10^{-4}$ Amp. auf 1,5 qcm	Kathodenpotential bei $1,6 \cdot 10^{-4}$ Amp. auf 1,5 qcm
Elektrolyt-Gold	+ 0,4012 Volt	— 0,1057 Volt	+ 0,5654 Volt
Blankes Platin	+ 0,4050 "	+ 0,0674 "	+ 0,5758 "
Elektrolyt-Silber	+ 0,4085 "	—	+ 0,5588 "
Gewalztes Silber	—	—	+ 0,5633 "
Eisen ²⁾	+ 0,5510 "	—	+ 0,5970 "
Nickel ²⁾	+ 0,7058 "	—	+ 0,5816 "

IV. Einfluß der Temperatur auf elektrolytische Reduktionen.

Daß die Temperatur auf den Verlauf elektrolytischer Reduktionen vor fluß sein muß, lehren die Betrachtungen in Abschnitt II; Formel (11) zeigt eine Änderung der Temperatur zunächst die Krümmung der Strom-Potential

¹⁾ Vgl. auch W. LÖB und J. SCHMITT, Zeitschr. Elektroch. 10, 756 (1904).
²⁾ Die Elektroden sind nicht vorpolarisiert.

3, da die für den Faktor x bestimmende Adsorption einer Gashauttemperatur abhängt. Andererseits aber beschleunigt die Steigerung der stets in sehr erheblichem Maße die Geschwindigkeit eindeutig Vorgänge. In Formel (11) wird also mit steigender Temperatur vorößer werden, d. h. je höher diese ist, ein um so niederes Kathodenst zur Erzielung einer bestimmten Stromstärke erforderlich. Dem durchaus die Erfahrung.

V. Stufenweise Reduktion.

oft kommt es vor, daß ein Depolarisator nicht ein einziges Reduktionsfert, sondern deren mehrere, von denen immer eines sauerstoffärmerstoffreicher als das vorangehende wird, daß also die Reduktion des Depolarisators stufenweise erfolgt. Die Reihe HNO_3 , HNO_2 , $H_2N_2O_3$, H_2NOH , in Beispiel hierfür.

ten etwa die Gleichungen



umkehrbar verlaufende Reduktionsstufen aus, so gilt für den ersteren nach (11):

$$E' = x' \frac{RT}{2} \ln \frac{J}{k_1' C_{RO_2}} \quad ,$$

den zweiten:

$$E'' = x'' \frac{RT}{2} \ln \frac{J}{k_1'' C_{RO}} \quad .$$

Wenn wir nun, es würde jeder der beiden Vorgänge für sich mit konstanter, Vorgang (I) mit erheblicher, Vorgang (II) mit sehr kleiner Stromstärke art, und in der Lösung von RO_2 wie in der von RO herrsche anfangs dieselbe Molekulkonzentration. Dann würden durch die Reduktion

zwei Depolarisatoren, jeder in seiner Löslichkeit ihre Konzentration vermindern. Wenn sich dann das Kathodenpotential aus der Kurven A und B_1 (Fig. 77) vergrößert, wobei A dem Vorgang (I) und seiner Stromstärke, A_1 dem Vorgang (II) und der für diesen Stromstärke entsprechen soll. Dann, bei allmählicher Verminderung von C_{RO_2} , steigt das Kathodenpotential, z. B. vom Punkt A ab, beim Vorgang (I) so weit vor, daß der Vorgang (II) mit sehr kleiner Stromstärke möglich würde, wenn im Elektrolyten für

Vorgang (I) auch RO in einer dem Punkt B_1 entsprechenden Konzentration anwäre; je weiter aber durch Vorgang (I) C_{RO_2} abnimmt, um so kleinere Konzentration von RO brauchen anwesend zu sein, damit es bei den an der Kathode herrschenden Potentialen mit kleiner Stromstärke mitreduziert würde. Tatsächlich wird aber RO_2 zu RO reduziert, d. h. wenn C_{RO_2} allmählich abnimmt, steigt in gleichem Maße. Solange noch die den abnehmenden Werten von C_{RO_2} entsprechenden Potentiale unter denen liegen, welche die zunehmenden Werte von C_{RO} zur Reduktion mit auch nur kleiner Stromstärke erfordern, wird nur RO_2 reduziert. Schließlich aber wird C_{RO_2} so weit abnehmen, C_{RO} so weit ansteigen, daß beide bei demselben Kathodenpotential, wenn auch zunächst mit verschiedenen Anteilen der gesamten Stromstärke, reduziert werden. Dann werden die Produkte der elektrolytischen Reduktion von RO_2 auch R auf-

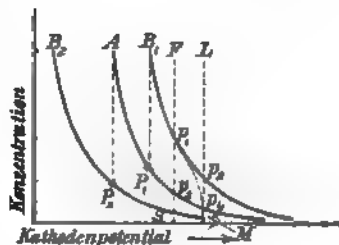


Fig. 77.

treten. Nachdem dieser Punkt erreicht ist, würde der Strom, weil ja der Teil desselben auf Vorgang (I) entfällt, immer noch C_{RO} steigern. Würde die den Vorgang (II) bewirkende Stromstärke die gleiche bleiben, wie kurz vor so wäre für Vorgang (II) ein Potential erforderlich, welches unterhalb des benutzten Kathodenpotentials läge. Da dieses aber nicht von selbst herab muß die auf Vorgang (II) entfallende Stromstärke größer werden, wodurch Kathodenpotential für Vorgang (II) bei dem erlangten Werte von C_{RO} gesteigert wird, Kurve B_1 für die reine Lösung von RO nach rechts verschoben würde. Bleibt die ganze durch die Kathode fließende Stromstärke konstant, so also, nachdem Vorgang (II) neben (I) eingetreten ist, jener einen immer größeren dieser einen immer kleineren Teil der Stromstärke auf sich ziehen. Durch letztem Moment würde Kurve A für die reine Lösung von RO_2 immer mehr nach rechts verschoben, d. h. die bei dem immer weiter ansteigenden Kathodenpotential neben größeren Mengen von RO in der Lösung noch verbleibenden Mengen RO_2 werden immer kleiner und verschwinden schließlich, während RO und R Reduktionsprodukte verbleiben. Je ferner unter der anfänglich gemachten, die (I) und (II) geltenden Stromstärken betreffenden Voraussetzung B_1 von A um so mehr wird R unter den Reduktionsprodukten zurücktreten, um so glattere Reduktion von RO_2 mit der anfangs für Vorgang (I) gewählten Stromstärke nur zur ersten Stufe, bis zu RO , verlaufen.

Es wäre nun aber unrichtig, unter der Annahme, daß ein Körper stets um so schwerer reduzierbar sei, je sauerstoffärmer er ist, die Kurvenlage von $A - B_1$ die Vorgänge (I) und (II) für die einzig mögliche zu halten. Vielmehr ist nicht Sauerstoffgehalt eines Depolarisators, sondern die Geschwindigkeit, mit welcher Sauerstoff mit kathodischem Wasserstoff reagiert, für das Reduktionspotential bestimmend, und es ist tatsächlich, wie die Erfahrung gelehrt hat, ebensowohl die in Figur 77 angegebene Kurvenlage $A - B_2$ für Vorgänge nach dem Schema (I) und (II) möglich; die Kurven B_2 und A mögen sich auf gleiche Stromstärke beziehen. Diese Kurvenlage zeigt den Körper RO bei gleicher Konzentration einen stärkeren Depolarisator als es RO_2 ist. Man sieht, RO braucht in diesem Falle eine verhältnismäßig kleine Konzentration (etwa P_2 entsprechend) zu erreichen, um auch bei großer Konzentration von RO_2 (etwa A entsprechend) mit dieser reduziert zu werden. Je weiter B_2 von A abliegt, um so eher wird das erste Reduktionsprodukt von RO_2 , also RO , seinerseits einen erheblichen Anteil der Stromstärke auf sich lenken und weiter zu R reduziert werden, um so eher hat den Anschein, als führte die Elektrolyse RO_2 unmittelbar in R über.

Ein solcher Fall liegt z. B. vor bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols $C_6H_5NO_2$, welches dabei zunächst in Nitrosobenzol C_6H_5NO übergeht. Dieses ist aber seinerseits bei gleicher Konzentration sehr viel leichter reduziert als Nitrobenzol und geht dabei in Phenylhydroxylamin über. Daher werden schon sehr kleine Konzentrationen des Nitrosobenzols neben Nitrobenzol abgebaut, weiter reduziert, und es hätte den Anschein, als sei Phenylhydroxylamin das erste Reduktionsprodukt, wenn sich nicht stets auch kleine Mengen von Nitrobenzol in der reduzierten Lösung nachweisen ließen¹⁾.

Will man eine Reduktion nur bis zu einer bestimmten Zwischenstufe durchführen, so kann das also nur unter Bedingungen geschehen, bei denen die Kurvenlage $A - B_1$ vorhanden ist.

Die gegenseitige Lage der den Vorgängen (I) und (II) bei gleicher Stromstärke entsprechenden Konzentration-Potentialkurven kann durch die Wahl des Elektrodenmaterials oft sehr erheblich verändert werden. Durch diese kann man also die Produkte der Reduktion eines Depolarisators oft willkürlich beeinflussen. werden Beispiele hierfür weiter unten mehrfach kennen lernen.

¹⁾ F. HABER, Zeitschr. Elektroch. 4, 506 (1898).

Elektrolytische Reduktion unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung; Einfluß der Stromdichte auf die Stromausbeute bei der elektrolytischen Reduktion.

Die bisherige Annahme, daß die elektrolytische Reduktion ohne Wasserstoffentwicklung vor sich geht, soll nun fallen gelassen werden. Dieser Annahme kann man nur so lange entsprechen werden, als das Kathodenpotential unter dem für den Beginn der Wasserstoffentwicklung aus dem vorliegenden Elektrolyten und an angewandten Elektrodenmaterial erforderlichen Werte liegt. In Fig. 77 sei der Wert durch die Senkrechte FS bezeichnet, die Kurven B_2 , A , B_1 sollen jetzt verschiedenen Depolarisatoren entsprechen, wenn diese, jeder für sich in gleicher Lösung, mit der gleichen Stromstärke J reduziert werden. Steigt nun dabei für den der Kurve B_1 entsprechenden Depolarisator das Kathodenpotential in dem Maße, wie der Verbrauch des Depolarisators fortschreitet, so schneidet die Linie FS in p_1 . Von dieser Konzentration des Depolarisators an muß bei der gedachten Stromstärke J neben der weiteren Reduktion auch Wasserstoffentwicklung stattfinden. Dicht über dem zu ihrem Beginn erforderlichen Potential liegt diese nur mit kleiner Stromdichte bzw. Stromstärke, also hier nur mit einem kleinen Teil von J . Würde mit dem vollen Betrage von J Wasserstoff entwickelt, so wäre dazu ein höheres, unter Umständen (s. S. 183) sehr viel höheres Potential als zum Beginn dieses Vorganges erforderlich. In Fig. 77 bezeichnet die Senkrechte LM diesen Wert. Diese Linie zeigt die Grenze, bis zu der bei konstant gehaltener H^+ -Konzentration des Elektrolyten bei der Stromstärke J jetzt das Potential steigen kann; denn für die Wasserstoffentwicklung ist dann kein Hemmnis. Innerhalb der Potentiale FS und LM wird nun für den der Kurve B_1 entsprechenden Depolarisator unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung reduziert, welche in dem Maße, als seine Konzentration abnimmt, umso mehr an Umfang gewinnt. Da die Stromstärke, mit welcher die Reduktion des B_1 entsprechenden Depolarisators stattfindet, ein immer kleinerer Bruchteil von J wird, kann nach HABERS Formel (11) auch die Konzentration, bis zu der der Depolarisator bei gegebenem Potential reduziert wird, ein immer größerer Bruchteil derjenigen werden, welche bei der Stromstärke J demselben Potential entspräche, d. h. es hindert nichts, daß die Reduktion des Depolarisators sehr weitgehende wird. Das Kathodenpotential wird aber jetzt mit abnehmender Konzentration des Depolarisators von p_1 an nicht mehr längs der Kurve B_1 z. B. nach p_2 hin ansteigen, wie es bei konstanter Stromstärke ohne Wasserstoffentwicklung geschehen müßte, sondern es wird die Kurve p_1M die Beziehungen von Konzentration des Depolarisators und Kathodenpotential wiedergeben.

Innerhalb der Potentialgrenzen FS und LM geschieht also die Reduktion des zu B_1 gehörigen Depolarisators mit immer kleiner werdender Stromausbeute. Ist groß dieselbe in irgend einem Abschnitt des Vorganges ist, stellt man am besten in der im Kapitel 2 (S. 42) geschilderten Weise fest durch Vergleichung der aus einer elektrolytischen Zelle und gleichzeitig aus einem Knallgascoulometer entwickelten Wasserstoffmengen.

Die Lage der Kurven A und B_2 zu FS zeigt ferner, daß je stärker ein Körper eine Kathode depolarisiert, um so weiter seine Konzentration vermindert werden muß, bevor bei gegebener Stromstärke Wasserstoffentwicklung einsetzt. Ist es immer die Konzentration des Depolarisators ist, welche die Erscheinungen bestimmt, so ergibt sich als selbstverständliche Folgerung, daß eine gegebene Menge eines Depolarisators um so vollständiger mit theoretischer Stromausbeute reduziert werden wird, in je kleinerem Volumen sie gelöst ist.

In kleineren Stromdichten wird es nun, wie oben (S. 167) für die als Beispiel elektrolytische Metallabscheidung dargetan, immer schwerer, an

der Kathode dauernd die im übrigen Elektrolyten herrschende Konzentration des Depolarisators aufrecht zu halten. Es wird vielmehr an der Kathode um so stärkere Verarmung am Depolarisator herrschen, je größer die Stromdichte ist. Daher wird man mit um so höherer Stromdichte eine elektrolytische Reduktion mit theoretischer Stromausbeute durchführen können, je stärker der reduzierende Körper depolarisiert; alle Einflüsse, welche sein Depolarisationsvermögen erhöhen, z. B. gesteigerte Temperatur, werden auch ohne Verschlechterung der Ausbeute eine Steigerung der Stromdichte erlauben. Schwach depolarisierende Oxydationsmittel wird man dagegen zweckmäßig mit geringen Stromdichten reduzieren, um gute Stromausbeuten zu erhalten.

Ein Beispiel hierfür ist die Tatsache,¹⁾ daß man in alkalisch-alkoholischer Lösung beim Siedepunkt des Alkohols Nitrobenzol mit Stromdichten bis 1 Amp/qcm ohne Wasserstoffentwicklung bis zum Azobenzol reduzieren kann. Letzteres aber ist noch weiter reduzierbar, bildet freilich einen sehr viel schlechteren Depolarisator als Nitrobenzol. Sobald also dieses in der Lösung verschwunden ist, beginnt lebhafte Wasserstoffentwicklung, verschwindet aber, wenn man die Stromdichte auf etwa 0,02 Amp/qcm vermindert, und nun wird Azobenzol fast vollständig mit theoretischer Stromausbeute zu Hydrazobenzol reduziert.

e) Wirkung der Überspannung des Wasserstoffs auf die elektrolytische Reduktion schwer reduzierbarer Körper.

Es gibt eine Reihe von Körpern, welche keine ausgesprochenen Oxydationsmittel sind, aber trotzdem mit naszierendem Wasserstoff reagieren und elektrolytisch reduzierbar sind. Diese verlangen hierzu aber ein Kathodenpotential, welches nur sehr wenig unter oder gar über dem zur Wasserstoffentwicklung aus dem gleichen Elektrolyten erforderlichen Mindestpotential liegt. Solche schwer reduzierbaren Körper sind z. B. Ketone, Oxime oder hydrierbare Stoffe, etwa das Pyridin.

Die Bedingung, welche zu erfüllen ist, um diese Körper mit einigermaßen befriedigender Stromausbeute bzw. überhaupt erst elektrolytisch zu reduzieren, besteht, wie man sieht, darin, daß man das zur Wasserstoffentwicklung mit bestimmter Stromdichte erforderliche Potential so weit steigert, daß es mindestens gleich ist dem zur Reduktion einer größeren Konzentration jener Stoffe mit der gleichen Stromstärke notwendigen Potentiale.

Man könnte ja auch daran denken, etwa durch Steigerung der Stromdichten den vom Kathodenpotential zu erreichenden Höchstwert hinauszuschieben, nach Fig. 77 die Entfernung von FS und LM zu vergrößern. Allein die durch mögliche Steigerung des für die Reduktion verfügbaren Potentialgebietes kann nur eine geringfügige sein (vgl. oben die Tabelle auf S. 183).

Dagegen ergab sich in Kapitel 10, daß an gewissen Metallen, wie Blei, Zinn, Kadmium, Zink, Quecksilber, schon zum Beginn der Wasserstoffentwicklung eine verhältnismäßig hohe Überspannung erforderlich ist, daß also durch Anwendung derartiger Kathoden die Ordinate FS in Fig. 77 weit nach rechts verschoben ist. An solchen Kathoden ist es also möglich, auch Körper, welche bei kleiner Überspannung nicht oder kaum mehr reduzierbar sind, einer erheblichen elektrolytischen Reduktion zugänglich zu machen. Dieser Zweck wird um so besser erreicht werden, je mehr durch Anwendung gesteigerter Stromdichten der Potentialanstieg noch eine Verstärkung erleidet. Diese Erscheinungen sind namentlich von J. TAFEL²⁾ systematisch untersucht worden, welcher im Blei, Quecksilber

¹⁾ K. ELBS und O. KOPP, Zeitschr. Elektroch. 5, 108 (1898).

²⁾ Berichte d. d. chem. Ges. 33, 2209 (1900); 35, 1510 (1902); Zeitschr. phys. Ch. 34, 1 (1900); Zeitschr. Elektroch. 8, 281 u. 604 (1902); J. TAFEL und K. NAUMANN, Zeitschr. phys. Ch. 50, 713; speziellere Arbeiten s. u.

man die für die Reduktion z. B. von Körpern mit der $-CO-$ -Gruppe besten Elektrodenmaterialien fand und feststellte, daß deren Wirksamkeit in der Möglichkeit beruht, an ihnen ein besonders hohes Kathodenpotential zu erzielen.

Bei der meist in schwefelsaurer Lösung durchgeführten Reduktion so schwer reduzierender Stoffe entweicht, stets schon am Anfang der Elektrolyse oder bald nach ihrem Beginn, Wassertoff in nachweisbarer und mit Abnahme der Konzentration des reduzierbaren Stoffes zunehmender Menge, also mit einem steigenden Anteil der kathodischen Stromdichte, und bestimmt die Lage der Kathodenpotentials. An Metallen, an welchen die Wasserstoffentwicklung zu so hohem Potential führt wie an Hg , Pb oder Cd , also z. B. an Pt , Ag , Cu , Ni , können solche Reduktionswirkungen nicht erreicht werden, und bleiben auch bei Benutzung der erstgenannten Kathodenmaterialien aus, wenn der Elektrolyt geringe Mengen der letzteren Metalle vorhanden sind und nach der kathodischen Abscheidung das zur Wasserstoffentwicklung vorhandene Potential beizubehalten.

Hiermit lernen wir also einen zweiten Einfluß des Elektrodenmaterials auf elektrolytische Reduktionen kennen. Dieser kann dahin gekennzeichnet werden, daß Kathoden mit großer Überspannung es überhaupt erst ermöglichen, die für die schwierige, elektrolytische Reduktion erforderliche Triebkraft zu erreichen. Die früher erörterten Einflüsse des Elektrodenmaterials wirken dagegen dahin, sie die einer Reduktion entgegenstehenden Reaktionswiderstände vermindern. Es soll nicht gesagt werden, daß die Metalle, welche die Wasserstoffentwicklung begünstigen, nicht auch nebenher katalytisch die fraglichen Reduktionen beschleunigen; im Gegenteil, das Vorhandensein solcher Einflüsse ist nachgewiesen; wird z. B. Coffein an Quecksilber anfangs mit größerer Stromausbeute, also besser, reduziert als an Blei, obgleich die Wasserstoffentwicklung an beiden Metallen bei dem gleichen Potential erfolgt. Dadurch wird aber der hervorhebende wichtige, schon 1898 von W. OSTWALD¹⁾ klar gekennzeichnete Unterschied in der Wirkungsart der Elektrodenmaterialien nicht verwischt, denn die Hauptursache der Kathoden mit großer Überspannung besteht in der auf der Verhinderung der Wasserstoffentwicklung beruhenden Potentialsteigerung.

f) Verhinderung der elektrolytischen Reduktion.

So wertvoll die Möglichkeit der elektrolytischen Reduktion zur Gewinnung der Reduktionsprodukte ist, eine so unerwünschte Rolle spielt sie oft, wenn man durch Elektrolyse auf gewisse anodische Oxydationsprodukte hinarbeitet, und wenn man an der Kathode vom Strome immer wieder zum Ausgangsmaterial reduziert werden. Der gegebene Weg zur Vermeidung solcher unliebsamen elektrolytischen Nebenreaktionen besteht darin, die anodischen Produkte durch ein Diaphragma von der Kathode fern zu halten.

Umgibt man diese z. B. mit einer porösen Tonzelle, so wird, wenn man in einer neutralen Lösung arbeitet, hier eine stark alkalische, im Anodenraum aber eine entsprechend saure Lösung entstehen, oder es wird in anfangs saurer oder alkalischer Lösung eine Änderung des Titers eintreten, was alles oft unerwünscht ist.

Man wird diese Störungen offenbar um so geringfügiger machen, je kleiner der vom Diaphragma umschlossene Raum im Verhältnis zum Anodenraum ist.

Ein sehr eng die Kathode umschließendes Diaphragma erhält man durch die Stromwirkung selbst bei der Elektrolyse neutraler Calcium- oder Magnesiumsalzen²⁾ dadurch, daß ein Teil der an der Kathode abgeschiedenen schwer

¹⁾ Zeitschr. Elektroch. 4, 538 (1898). Neuerdings wieder betont von A. COEHN, Zeitschr. Elektroch. 9, 642; s. a. 643—647 (1903) u. von E. MÜLLER und J. WEBER, ebenda 9, 963 (1903).

²⁾ H. BISCHOFF und F. FOERSTER, Zeitschr. Elektroch. 4, 464 (1898); F. OETTEL, ebenda 1898.

löslichen Hydroxyde jener Metalle fest auf der Kathode haften bei Gegenwart solcher Salze beeinträchtigt daher stets erheblich die kathodische Reduktion reduzierbarer Stoffe, schließt sie aber nie ganz aus.

Von nahezu idealer Wirksamkeit hat sich aber in dieser Richtung E. MÜLLER¹⁾ gefundenes, in einem dem Elektrolyten zu erteilenden geringen Zusatz von Alkalichromat bestehendes Mittel zur Vermeidung elektrolytischer Reduktionen erwiesen. Die Art der Wirkung des Chromats zeigt Fig. 78. Strom-Potentialkurve I in ihr bezieht sich auf die Elektrolyse einer $\frac{1}{20}$ -Lösung ohne Chromat, Kurve II dagegen auf diejenige einer zugleich bezug auf Chromat $\frac{1}{20}$ -normalen Jodatlösung der vorigen Konzentration. Chromatzusatz hindert also das Fortschreiten der anfangs eintretenden Reduktion des Jodats, welche einen Fortgang der Kurve nach Ia veranlaßt hätte, vermag daher, trotz steigender Spannung die Stromstärke, und diese vermag erst anzusteigen, wenn das zur Wasserstoffentwicklung erforderliche Potential $+0,69$ Volt erreicht ist. Vermindert man jetzt stetig das Kathodenpoten-

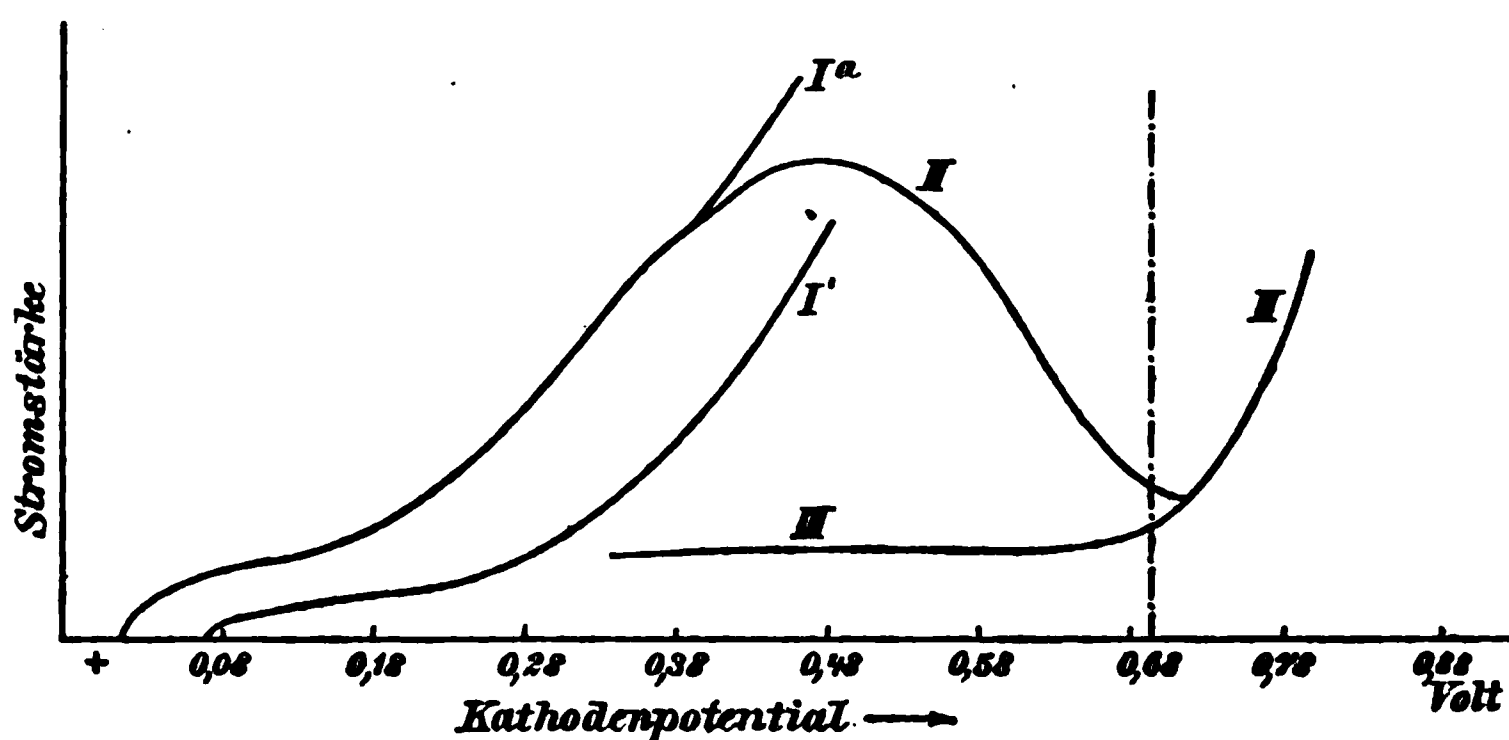


Fig. 78.

erhält man Kurve III, welche zeigt, daß nunmehr der von der Elektrolyse langte Zustand keine Reduktion des Jodats — oder anderer ähnlicher Ionsatoren — mehr erlaubt. Man darf sich vorstellen, daß während der Elektrolyse nach Kurve II verlief, neben Jodat auch Chromat vom Strome reduziert wird und daß das dabei entstehende Chromoxyd ein sehr dünnes Diaphragma an der Kathode bildet und diese sehr vollkommen vor der Berührung mit dem Elektrolyten vorhandenen depolarisierenden Anionen schützt. Von der außerordentlich raschen und gründlichen Wirksamkeit des Chromats überzeugt man sich, wenn man der Lösung eines Depolarisators wie Kaliumjodat, während der Elektrolyse vom Strome mit 100% Ausbeute reduziert wird, Kaliumchromat zugesetzt. Es tritt unter Spannungsanstieg lebhaftere Entwicklung von Wasserstoff ein, dessen Menge fast völlig der Stromstärke entspricht.

Die Wirkung des Chromates tritt nicht ein in starker saurer Lösung, sondern erscheint geschwächt in stark alkalischer Lösung, also stets dann, wenn das Chromoxyd im Elektrolyten löslich ist. Sie ist ferner abhängig vom Elektrodenmaterial und tritt z. B. an Zink- und Bleikathoden nur schwach hervor, gar nicht am Quecksilber, an welchem, zumal, wenn es bewegt wird, wenn also ein flächliches Diaphragma immer wieder zerstört wird, Chromat glatt zu Chrom reduziert wird²⁾.

¹⁾ Zeitschr. Elektroch. 5, 469 (1899); 7, 398 (1900); 8, 909 (1902). In D. R. P. 109824 (1898) beschreibt IMHOFF eine Anwendung des Chromatzusatzes, ohne die Art seiner Wirkung klar erkannt zu haben.

²⁾ E. A. G. STREET, D. R. P. 109824 (1899); P. STRANEO, Zeitschr. Elektroch. 7, 10.

Einfluß sekundärer Vorgänge auf den Verlauf elektrolytischer Reduktionen.

Verläuft eine elektrolytische Reduktion mit endlicher Geschwindigkeit, so im Elektrolyten sich abspielende, sekundäre chemische Vorgänge mit ihr Konkurrenz treten, wenn deren Geschwindigkeit von derselben Größenordnung ist. Diese Vorgänge können sich schon auf das zu reduzierende Ausgangsmaterial oder auf Produkte der Reduktion erstrecken.

Betrachten wir zunächst den ersten Fall, welcher namentlich bei organischen Verbindungen hervortritt, da solche z. B. oft schon gegen die im Elektrolyten vorhandenen Säuren oder Alkalien empfindlich sind. Die hierdurch am Ausgangsmaterial hervorgerufenen Zersetzungen müssen die Materialausbeute vermindern und die Reinabscheidung der Reduktionsprodukte erschweren. Man wird diese Störungen um so besser vermeiden, je mehr die Geschwindigkeit, mit der die elektrochemische Reduktion vollzieht, die Geschwindigkeit der Nebenreaktionen übertrifft. Man kann hierzu nun die letztere durch Abkühlung vermindern, vor allem aber ist man bei elektrochemischen Vorgängen in der glücklichen Lage, ihre Geschwindigkeit willkürlich beeinflussen zu können durch Änderung der Stromstärke. Man wird also die elektrolytische Reduktion einer gegebenen Substanzmenge mit möglichst großer Stromstärke zweckmäßig durchführen. Damit aber wird man das gewünschte Ziel, die Steigerung der Reduktionsgeschwindigkeit, nur dann erreichen, wenn bei erhöhter Stromstärke nicht etwa ein elektrochemischer Nebenvorgang der Wasserstoffentwicklung befördert wird. Wie wir aber, wie wir sahen, am besten beeinträchtigt, wenn man die zu reduzierende Substanz in hoher Konzentration, in kleinem Volumen gelöst, zur Elektrolyse bringt. Die günstigsten Bedingungen für glatte Durchführung einer elektrolytischen Reduktion zersetzlicher, organischer Körper sind also darin zu suchen, daß die Funktion $\frac{\text{Stromstärke}}{\text{Volumen der Kathodenlösung}}$ möglichst hoch ist.

Wie¹⁾ hat dieser praktisch wichtigen Funktion die Bezeichnung „Stromkonzentration“ gegeben; sie wird ausgedrückt in Ampere auf 1 Liter Kathodenlösung. Z. B. die Stromkonzentration 100 Ampere vorgeschrieben, so sind 250 ccm der Lösung des fraglichen Körpers mit 25 Ampere zu reduzieren. Besondere Bedeutung verdient diese Größe bei Übertragung im Kleinen gewonnener Versuchsergebnisse ins Große.

Da aber die Stromausbeute auch erheblich von der Stromdichte abhängt, ist unter den für eine elektrolytische Reduktion günstigsten Bedingungen natürlich auch deren Angabe sehr wichtig. Zusammen mit der Stromkonzentration bestimmt sie dann die für Reduktion einer gegebenen Substanzmenge erforderliche Kathodengröße. Ist eine mäßige Stromdichte mit hoher Stromkonzentration zu kombinieren, so erreicht man dies, indem man den Kathodenraum schmal macht in der Richtung der Stromlinien; dann kann man mit verhältnismäßig wenig Strom auch eine größere Kathode bedecken.

Erstrecken sich die sekundären Reaktionen auf Produkte der Elektrolyse, werden sie störend wirken, wenn sie ein Zwischenprodukt einer beabsichtigten Reduktion entziehen. Je größer ihre Geschwindigkeit ist gegenüber der elektrochemischen Reduktion, um so mehr werden die Störungen durch die sekundären Reaktionen überwiegen. Da nun die Geschwindigkeit der sekundären Vorgänge meistens mit der Konzentration der reagierenden Stoffe ansteigt, so muß sie bei hoher Stromkonzentration steigen, muß aber auch gesteuert werden, wenn eine hohe Stromdichte einen der reagierenden Stoffe an der Kathode in besonders hoher Konzentration liefert. Ist zugleich die

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2212 (1900).

hohe Stromdichte der Weiterreduktion dieses zum sekundären Vorgang bei Zwischenprodukten nicht günstig, so kann bei hoher Stromdichte der sekundäre Vorgang, bei niedriger die Weiterreduktion überwiegen. Als Beispiel kann das Folgende gelten: Wird Benzophenon $(C_6H_5)_2CO$ in saurer Lösung bei hoher Stromdichte reduziert, so entsteht Benzpinakolin $(C_6H_5)_3C \cdot CO \cdot C_6H_5$, bei niedriger Stromdichte aber wesentlich Benzhydrol $(C_6H_5)_2CHOH$ bzw. Phenylmethan $(C_6H_5)_2CH_2$ ¹⁾. Der Grund dafür ist der, daß hier zunächst Pinakon $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$ durch die elektrolytische Reduktion bildet wird, welches unter dem Einfluß der Säure sich sekundär zum Pinakolin umlagern kann. Entsteht bei hoher Stromdichte das Pinakon in großer Konzentration an der Kathode, so verläuft der sekundäre Vorgang so rasch, daß wenig Pinakon für die weitere, elektrolytische Reduktion übrig bleibt. Bei niedriger Stromdichte der weiteren, elektrolytischen Reduktion günstigerer Stromdichte fällt aber die Hauptmenge des Pinakons dieser anheim, ehe es sich zu einer sich selbst Umlagerung bewirkenden Konzentration anreichern konnte.

2. Anwendungen der elektrolytischen Reduktion.

a) Allgemeines.

Bei der praktischen Durchführung der elektrolytischen Reduktion ist in erster Linie darauf Rücksicht zu nehmen, daß die anodische Oxydation der Produkte der kathodischen Reduktion oft, freilich durchaus nicht immer²⁾, zu zerstören vermag, wenn sie im Elektrolyten gelöst bleiben. Ein Mittel, welches an der Anode in ähnlicher Weise wirkt, wie es das Chromat an der Kathode tut, hat man bisher nicht gefunden; es wäre von großer Bedeutung, wenn es gelänge. Eine andere Möglichkeit, die anodische Oxydation unter Umständen einzuschränken, bietet sich durch die Tatsache, daß an Anoden aus Eisen und Nickel etwas schwerer verlaufende elektrolytische Oxydationen, zumal bei hoher anodischer Stromdichte, nur in geringem Umfange eintreten³⁾ (vgl. Kap. 15, I, c), diese Metalle sind als Anoden freilich nur in alkalischer Lösung brauchbar.

Zur Fernhaltung der kathodischen Produkte von der Anode bedient man sich meist der Tondiaphragmen. Es entscheidet von Fall zu Fall die Zweckmäßigkeit, ob man die Tonzelle zum Kathodenraum macht oder diesen an die die Anode enthaltende Tonzelle anordnet. In den Anodenraum bringt man einen möglichst gut leitenden Elektrolyten, eine Säure oder ein Alkali, nachdem auch die Kathodenlauge sauer oder alkalisch ist. Zwecks guter Durchmischung der Kathode mit dem Depolarisator wendet man gern Drahtnetze an und benutzt häufig energisch wirkende Rührwerke im Kathodenraum, wenn nicht durch Temperaturunterschiede hervorgerufene Flüssigkeitsströmungen oder die Wasserstoffentwicklung ausreichende Durchmischung der Lauge bewirken. Gerade bei theoretischer Stromausbeute des Reduktionsprozesses oft erforderliche gleichzeitige Anordnung von Rührwerken und Diaphragmen bedingt, zumal wenn zugleich Erhitzung oder Kühlung des Elektrolyten erforderlich ist, eine oft sehr verwickelte Apparatur. Darin ist wesentlich die Ursache zu erblicken, daß die elektrolytische Reduktion bisher eine ihren großen Vorzüge entsprechende allgemeine technische Verwertung noch nicht gefunden hat, so wichtige Dienste sie im Laboratorium der präparativen Chemie zu leisten vermag.

¹⁾ K. ELBS und K. BRAND, Zeitschr. Elektroch. 8, 783 (1902).

²⁾ Vgl. C. MARIE und K. ELBS, Zeitschr. Elektroch. 9, 633 (1903).

³⁾ Vgl. HÖCHSTER FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING D.R.P. 127 727 (1901) und 141535 (1902).

Die Fälle, in denen man sich mit Erfolg der elektrolytischen Reduktion hat, sind äußerst zahlreich. Im folgenden sollen nur die wichtigsten in der gefundenen Nutzanwendungen geschildert werden.

b) Reduktion hochwertiger zu niederwertigen Kationen.

Die elektrolytische Reduktion unter Änderung von Ionenladungen findet sich Anwendung zur Überführung höherwertiger Kationen in minderwertige, Darstellung niederer Verbindungsstufen gewisser Elemente.

Daß solche an der Kathode auftreten und sich leichter hier bilden können als reinen Metalle, wurde zuerst von R. BUNSEN¹⁾ bei seinen elektrolytischen Versuchsungen über die Elektrolyse von Chromchloridlösungen beobachtet. Hier fand er zum ersten Male den bestimmenden Einfluß der Stromdichte auf den Verlauf elektrolytischer Prozesse. Um zu zeigen, wie klar BUNSEN schon den Sachverhalt erkannte, seien seine eigenen Worte angeführt: „Der wichtigste Einfluß auf die chemischen Wirkungen übt die Dichtigkeit des Stromes, d. h. die Stromstärke dividiert durch die Polfläche, an der die Elektrolyse erfolgt. Diese Dichtigkeit wächst die Kraft des Stromes, Verwandtschaften zu überwinden. Leitet man z. B. einen Strom von gleichbleibender Stärke durch eine Lösung von Chromchlorid in Wasser, so hängt es von dem Querschnitt der reduzierenden Polplatte ab, ob man Wasserstoff, Chromoxyd, Chromoxydul oder metallisches Chrom erhält. Ein nicht minder erhebliches Moment bildet die relative Masse der Gemengteile des vom Strome durchflossenen Elektrolyten. Vermehrt man z. B. allmählich bei stets gleichbleibender Stromstärke und Polfläche den Chromchloridgehalt der Lösung, so erreicht man bald einen Punkt, bei dem die Chromoxydulausscheidung von einer Reduktion des Metalles begleitet und schließlich von dieser ganz verdrängt wird.“

Man ersieht aus diesen Ausführungen, daß bei niederem Kathodenpotential die Reduktion von Chromi- zu Chromionen stattfindet, während bei höherem Kathodenpotential daneben eine Entladung der letzteren Ionen zu Chrommetall stattfindet. Schließt man durch Benutzung saurer Chromlösungen die letztere ab, so kann man die Elektrolyse zur Gewinnung der sonst schwer zugänglichen Chromsalze benutzen²⁾. Reduziert man z. B. eine konzentrierte Lösung von Chromsulfat (500 g Chromsulfat in 500 ccm Wasser und 250 ccm konzentrierter Schwefelsäure) an einer Bleielektrode mit 0,1 bis 0,15 Amp/qcm, so scheidet sich ein blaugrüne Chromosulfat ab, und ähnlich kann man Chromchlorür aus wässriger Lösung bereiten.

Ähnliches wie bei den Chromsalzen tritt ein bei der Reduktion von Ferrisalzlösungen. Entsprechend dem Umstande, daß das Potential einer Lösung

von 0,09 Mol $FeCl_3$ und 0,01 Mol $FeCl_2$ bei $-0,76$ Volt

das „ 0,01 „ $FeCl_3$ „ 0,09 „ $FeCl_2$ bei $-0,65$ „

liegt, wird auch in stark saurer Lösung ein Ferrisalz leicht mit der theoretischen Stromausbeute vollständig zu Ferrosalz reduziert, und es bedarf erst sehr hoher Stromdichte, um an der Kathode eine Wasserstoffentwicklung herbeizuführen³⁾. Die Abscheidung des Eisens aus Ferrosalz ist dagegen schwerer als die Wasserstoffentwicklung aus saurer Lösung und unterbleibt daher in einer solchen. Die leichte Reduzierbarkeit von Ferrisalzen wie die gleich große Oxydierbarkeit der Ferrosalze sind der Grund für die (oben S. 148) erwähnten Stromverluste, welche im Laden eines Bleisammlers vorkommen, wenn dessen Säure etwas größere Mengen von Eisen gelöst enthält.

¹⁾ Poggend. Ann. 91, 619 (1854).

²⁾ C. F. BOEHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 115464 (1899).

³⁾ F. OETTEL, Zeitschr. Elektroch. 1, 91 (1894).

Als präparatives Verfahren hat die elektrolytische Reduktion große Bedeutung bei der Darstellung von auf anderem Wege nur schwer oder gar nicht darstellbaren Salzen der niederen Verbindungsstufen des Vanadiums, Molybdäns und Titans erlangt.

Wird eine saure Lösung des vierwertigen Vanadiums, wie sie durch Behandeln von Vanadinsäure mit starken Säuren mit oder ohne Reduktionsmittel entsteht, an der Kathode reduziert, so wird die anfangs blaue Lösung grün oder (bei Mangel an überschüssiger Säure) olivenbraun und enthält nun Salze des dreiwertigen Vanadiums, welche bei weiter fortgesetzter Reduktion in die lavendelblauen Verbindungen des zweiwertigen Vanadiums übergehen¹⁾. In diesen Salzen und ihren Doppelsalzen ist das Vanadium ein volles Analogon von Cr^{+++} , Al^{+++} , Fe^{+++} bzw. von Fe^{++} , Co^{++} , Ni^{++} .

Die elektrolytische Darstellung dieser Verbindungen ist eine sehr leichte. Werden z. B. 25 g metavanadinsaures Ammonium NH_4VO_3 mit 31,4 g konzentrierter Schwefelsäure vermischt und mit 200 ccm kaltgesättigter, wässriger Lösung von schwefliger Säure auf dem Wasserbade zum kornblumenblauen Salz des vierwertigen Vanadiums gelöst und nach Abdampfen von SO_2 die Lösung auf 100 ccm gebracht, so ist nach Zuführung der nach $V^{++++} + \ominus = V^{+++}$ berechneten Strommenge mit einer Stromdichte bis zu 0,05 Amp/qcm in der gut umgerührten Kathodenlauge die Reduktion zu dreiwertigem Vanadium vollendet, und beim Erkalten der von der Stromwärme erhitzten Lösung schießt der Ammoniumvanadiumalaun $(NH_4)V(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ in violetten oder granatroten Kristallen an. Ähnlich erhält man aus den beim Behandeln von V_2O_5 mit HCl , HBr oder HJ entstehenden Lösungen der Halogenverbindungen VX_4 die zerfließlichen grünen Salze $VCl_3 \cdot 6H_2O$, $VBr_3 \cdot 6H_2O$ und $VJ_3 \cdot 6H_2O$, oder es kristallisieren aus der Lösung von V_2O_5 in Oxalsäure, in welcher wieder vierwertiges Vanadium vorliegt, nach Zuführung der berechneten Strommenge und auf Zusatz von Alkalioxalaten die tiefgrünen Salze $[V(C_2O_4)_3]K_3 \cdot 3H_2O$ bzw. $[V(C_2O_4)_3](NH_4)_3 \cdot 3H_2O$. Auch Doppelfluoride des dreiwertigen Vanadiums sind so zu gewinnen.

Durch vollständige Reduktion der sauren grünen Sulfatlösungen bis zur Wasserstoffentwicklung wird VSO_4 erhalten, welches durch sehr große Oxydierbarkeit an der Luft von den Verbindungen des dreiwertigen Vanadiums sich unterscheidet, und die Doppelsalze $R_2SO_4 \cdot VSO_4 \cdot 6H_2O$ bildet.

In den sauren Lösungen der Molybdänsäure führt die elektrolytische Reduktion mit der Stromdichte 0,01 bis 0,02 Amp/qcm, zu den je nach dem Säuregehalt des Elektrolyten roten oder grünen Lösungen des dreiwertigen Molybdäns; eine noch niedrigere Verbindungsstufe wird hier elektrolytisch nicht erhalten. Aus der sauren Lösung wurden mit Hilfe von Alkalichloriden rote Doppelsalze der Form $R_2MoCl_5H_2O$ bzw. R_3MoCl_6 kristallisiert dargestellt²⁾.

Die schwefelsaure oder salzsaure Lösung der Titansäure, also des vierwertigen Titans, ist elektrolytisch leicht zu einer solchen des in seinen Salzen tief violett gefärbten, dem Cr^{+++} , Al^{+++} , Fe^{+++} und V^{+++} völlig analogen, dreiwertigen Titans zu reduzieren⁴⁾. Aus der schwefelsauren Lösung sind Alaune, z. B. $CsTi(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ kristallisiert zu erhalten. Aus der elektrolytisch reduzierten, etwa 25 prozentigen Lösung von $TiCl_4$ in Salzsäure kristallisiert beim Eindampfen im Vakuum $TiCl_3 \cdot 6H_2O$. Die Lösung der Salze des dreiwertigen Titans besitzt sehr kräftig reduzierende Eigenschaften⁵⁾, und diese Salze werden deshalb auch zu technischer Verwertung

¹⁾ A. PICCINI und G. GIORGIS, Gazz. Chim. XXII, 1, 55, Ber. d. d. chem. Ges. 25, Ref. 313 (1892); A. PICCINI, Zeitschr. anorg. Ch. 11, 106 (1896); 13, 441 (1897); 19, 204, 394 (1900).

²⁾ A. BÜLTEMANN, Zeitschr. Elektroch. 10, 141 (1904).

³⁾ A. CHILESOTTI, Atti d. R. Acc. d. Litteri XII, 2, 22 u. 67 (1903).

⁴⁾ A. PICCINI, Zeitschr. anorgan. Ch. 17, 355 (1898).

⁵⁾ E. KNECHT, Ber. d. d. chem. Ges. 36, (1903) 166; E. KNECHT und E. HIBBERT, ebenda 36, 1549.

elektrolytisch hergestellt¹⁾. Für manche Zwecke ist die gesonderte Herstellung dieser Salze für ihre reduzierende Tätigkeit gar nicht erforderlich. Es genügt, wenn man die Substanz, zu reduzierenden Substanz eine kleine Menge eines gelösten Titansalzes hinzuzufügen und nun zu elektrolysieren. Dann wird das Titansalz an der Kathode reduziert, betätigt sich gegenüber der im Elektrolyten vorhandenen reduzierbaren Substanz, geht dabei selber in eine Verbindung des vierwertigen Titans über, wird aufs neue reduziert usw. Es spielt dann die Titanverbindung die Rolle eines Katalysators und man z. B. die sonst in saurer Lösung nicht unter allen Umständen leichte Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin glatt durchgeführt werden, und ebenso manche andere Reduktion, wie z. B. diejenige von Oximen²⁾.

In allen den hier genannten Fällen ist eine vollständige Reduktion der höheren zur niederen Verbindungsstufe zu erreichen; die Abscheidung des Metalles erfolgt, wenn sie wie für Chrom, Eisen (vielleicht auch Vanadium) bei hinreichender H^+ -Konzentration des Elektrolyten überhaupt möglich ist, stets erst aus dem niedrigst geladenen Ion. Im Gegensatz hierzu stehen solche Fälle, in denen die freie Energie der niederen Oxydationsstufe bei wenig gesteigerter Konzentration so hoch ist, daß sie von selbst in das Metall und die höhere Oxydationsstufe zerfällt. Alsdann ist die Darstellung der niederen Stufe stets durch Einsetzen des Gleichgewichts $p M^{n+} \rightleftharpoons (p - q) M^{(n+q)+} + q M$ begrenzt. Hierher gehört die Entstehung von Kuprosalzen an der Kathode, welche durch Eintritt in das Gleichgewichts $2 Cu^+ \rightleftharpoons Cu + Cu^{2+}$ ihr Ende findet und durch die sich anschließende Kupferabscheidung ersetzt wird. Diese Dinge sind einschließlich der durch die Bildung der Kuproionen bedingten elektrolytischen Entstehung von Kupferoxydul schon oben (S. 256 u. ff.) angesichts ihrer großen praktischen Bedeutung eingehend erörtert worden. Dem Kupri-Ion analog muß sich bezüglich der elektrolytischen Reduktion auch das Auri-Ion verhalten, indem es zunächst zu Auroion reduziert wird, jedoch nur so lange bis das Gleichgewicht $3 Au^+ \rightleftharpoons Au^{3+} + 2 Au$ erreicht ist, worauf Goldabscheidung einsetzen muß.

Der Umstand, daß höherwertige Metallionen bald vollständig, bald nur unvollständig zu niederwertigen reduzierbar sind, bevor die Metallabscheidung beginnt, ist, wie man sieht, das Gegenstück dazu, daß — bei Ausschluß von Komplexbildung — von den Metallen an der Anode die einen nur die Ionen der niedrigsten Stufe, andere aber diese nur in beschränktem Maße, im wesentlichen aber Ionen der höheren Wertigkeitsstufe geben (S. 212 u. ff.). Da ja stets die Umkehrung derjenigen Stromarbeit, welche an der Anode das höchste Anodenpotential beansprucht, an der Kathode das niedrigste Kathodenpotential verlangt, so werden wir, wenn an der Anode der Übergang des Metalls zunächst in die niedrigste Stufe erfolgt, und diese erst bei gesteigertem Anodenpotential in die höhere übergeht, an der Kathode den Übergang der höchsten in die niedere Verbindungsstufe leichter erreichen und weitgehend durchführen können, als den der letzteren in Metall. Geht dagegen an der Anode ein Metall wesentlich in die höhere Verbindungsstufe über, so wird es auch aus dieser an der Kathode unmittelbar gewonnen werden. Die Tatsachen bestätigen diese Überlegungen durchaus.

c) Reduktion sauerstoffhaltiger Anionen, insbesondere der Salpetersäure und ihrer Salze.

Viele sauerstoffhaltige Säuresalze werden an der Kathode reduziert. Die Sauerstoffsäuren des Jods und Broms und ihre Salze werden sehr leicht zu Jod- bzw. Bromion reduziert, von den Sauerstoffverbindungen des Chlors sind die interchlorige Säure und deren Salze leicht, die Chlorsäure und deren Salze

¹⁾ P. SPENCE & SONS, D. R. P. 149602 (1902) u. 154542 (1902).

²⁾ HÖCHSTER FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING, Engl. Pat. 15700 (1903).

dagegen nur an gewissen Metallen (s. o. S. 308), die Überchlorsäure aber gar elektrolytisch reduzierbar. Da die Elektrolyse gerade zur Darstellung aller Sauerstoffverbindungen dient, so ist ihre kathodische Reduzierbarkeit nur zu vermeiden und muß, z. B. durch Chromatzusatz, vermieden werden.

Die mannigfachen Oxydationsstufen, welche zumal der Schwefel sowie seine Verwandten zeigen, könnten als ein geeignetes Feld zur Betätigung elektrolytischen Reduktion erscheinen. Diese hat jedoch hier noch keine praktische Bedeutung erlangt.

Während überschwefelsaure Salze leicht zu Bisulfaten reduziert werden, stehen sowohl Sulfate wie neutrale Sulfite und Dithionate¹⁾ durchaus der elektrolytischen Reduktion.

Bisulfite dagegen werden sehr leicht zu Hydrosulfiten reduziert:



Allein bald gesellt sich hierbei dem Hydrosulfit, infolge weiterer Reduktion:



Thiosulfat zu, wodurch die Ausbeute an Hydrosulfit vermindert und seine Darstellung erschwert wird²⁾. Nach A. FRANK soll es jedoch gelingen, durch Elektrolyse von Calciumbisulfitlösungen, wie sie zur Sulfitzellulosefabrikation dienen, 40 bis 60 g SO_2 pro Liter in Gestalt von $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ zu befriedigenden Ausbeuten an Hydrosulfit zu gelangen, weil das schwerlösliche Calciumhydrosulfit CaS_2O_4 bald auskristallisiert und dadurch sich weiterer Reduktion entzieht³⁾. Immer scheint es, daß vorläufig die Elektrolyse dem bestehenden einfachen und gewinnbringenden rein chemischen Darstellungsverfahren des Hydrosulfits⁴⁾ nicht gewachsen ist. Nutzbar machen kann man aber die leichte Reduzierbarkeit der Bisulfite zu Hydrosulfiten, wenn man die schwach sauer gehaltene Lösung der ersteren bei 70 bis 80° bei Gegenwart von Indigo elektrolytisch mit 0,003 bis 0,004 Amp/cm² an Bleikathoden reduziert. Dann wirkt das dabei entstehende Hydrosulfit bald auf den Indigo ein und verwandelt ihn in Indigoweiß, welches auf diesem sehr einfachen Wege in sehr reiner und gut haltbarer Gestalt gewonnen wird. Da das Hydrosulfit vom Indigo nicht zu Sulfit zurückoxydiert wird, spielt die Indigomenge hier nicht eigentlich die Rolle eines Katalysators sondern verschwindet während des Prozesses und muß in einer der Indigomenge entsprechenden Menge angewandt werden⁵⁾.

Die schweflige Säure wird an der Kathode zu Schwefel reduziert, welcher wohl der Wechselwirkung des zunächst entstandenen Schwefelwasserstoffs



mit überschüssiger schwefliger Säure seine Entstehung verdankt. Auch hochkonzentrierte Schwefelsäure wird zu schwefliger Säure bzw. bis zu Schwefel an der Kathode reduziert, doch fehlen bisher genauere Untersuchungen hierüber.

Recht beständig sind gegen die elektrolytische Reduktion auch selenigsaure Alkalisalze; sie ergeben bei der Elektrolyse zwar anfangs an der Kathode freies Selen, doch bildet dieses hier alsbald ein die weitere Reduktion verhinderndes Diaphragma. Selensaure Salze werden nicht elektrolytisch reduziert, wohingegen tellurig- und tellursaure Salze, deren Anionen schon weniger komplex als die analogen Schwefel- und Selenverbindungen sind, an der Kathode reichlich elementares Tellur entstehen lassen⁶⁾.

¹⁾ A. FRIESSNER, Zeitschr. Elektroch. 10, 266 und 283 (1903).

²⁾ K. ELBS und K. BECKER, Zeitschr. Elektroch. 10, 361 (1903).

³⁾ A. FRANK, Zeitschr. Elektroch. 10, 450 (1903); D. R. P. 125207 (1899).

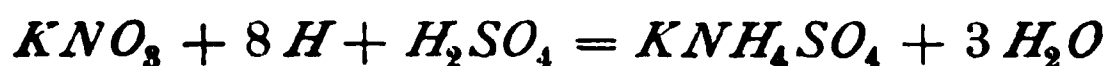
⁴⁾ A. BERNTHSEN und M. BAZLEN, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 126 (1900).

⁵⁾ HÖCHSTER FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING D. R. P. 139567 (1902).

⁶⁾ E. MÜLLER, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 4262 (1903).

Von besonderem Interesse sind für die Anwendung der elektrolytischen Reduktion die Salpetersäure und ihre Salze. Hier spielt die Wahl des Elektrodenmaterials für die zu erhaltenden Reduktionsprodukte eine besonders wichtige Rolle. Auch die Vorgeschichte von Platinkathoden beeinflusst, wie schon SCHÖNBEIN¹⁾ fand, in sehr erheblichem Maße ihr Verhalten gegen Salpetersäure, so daß zur sicheren Festlegung der Versuchsbedingungen die Messung des Kathodenpotentials nicht unterbleiben sollte. Eine systematische Untersuchung des gesamten elektrochemischen Verhaltens der Salpetersäure und ihrer Salze ist noch nicht durchgeführt, nur einzelne Fragen auf diesem Gebiete sind bisher eingehend bearbeitet; die Theorie derselben aber läßt sich zurzeit aus Mangel am nötigen Beobachtungsmaterial nicht immer geben.

Als Produkte der elektrolytischen Reduktion der freien Salpetersäure kommen in Betracht die Gase NO_2 , NO , N_2O und N_2 und die Basen NH_2OH , NH_3 in Gestalt ihrer Salze; das neben diesen noch denkbare Hydrazin $H_2N \cdot NH_2$ ist bisher hierbei noch nicht aufgefunden worden. Die salpetrige Säure bildet sich bei der elektrolytischen Reduktion der Salpetersäure allem Anschein nach stets, wird aber wohl sehr schnell weiter reduziert, da nur kleine Mengen von ihr im Elektrolyten auftreten. Über Art und Menge anderer etwa an der Kathode auftretender Gase ist nichts Genaueres ermittelt. Die vorliegenden Untersuchungen beziehen sich vor allem auf die Entstehung von Ammoniak und Hydroxylamin. Interesant ist an einer glatten Platinkathode für eine gegebene Konzentration der Salpetersäure nur so lange, als die Stromdichte über einem bestimmten Werte liegt; mit steigender Konzentration der Salpetersäure liegen diese Grenzwerte immer höher²⁾. Z. B. entsteht bei 0,0016 Amp/qcm in 12,67% HNO_3 haltender Säure noch viel NH_3 , in 17,85% HNO_3 haltender Säure aber keines mehr, tritt aber bei der Stromdichte 0,010 Amp/qcm reichlich wieder auf, um bei dieser in 30,48prozentiger Säure wieder zu verschwinden. Um in 85prozentiger Salpetersäure noch Ammoniak an einer Platinkathode zu erhalten, muß man eine Stromdichte von 8,6 Amp/qcm anwenden. Was an Platinkathoden außer oder an Stelle von Ammoniak entsteht, ist noch nicht untersucht. Ersetzt man aber die Platinkathode durch eine solche aus Kupfer von rauher Oberfläche, z. B. durch eine vorher durch Glühen oberflächlich oxydierte und abgeschreckte Drahtspirale, so kann man verdünnte Salpetersäure sehr leicht und schnell quantitativ zu Ammoniak reduzieren. Hierauf kann man ein (freilich nur in Abwesenheit von Chloriden praktisch anwendbares) recht genaues und schnelles Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Salpetersäure gründen. Versetzt man eine Nitratlösung mit einem gemessenen Überschuß an titrierter Schwefelsäure und elektrolysiert mit einer Kupferkathode der oben beschriebenen Art, so neutralisiert nach



das entstehende Ammoniak einen Teil der zugefügten Schwefelsäure. Durch Zurücktitrieren des Restes der Säure findet man das entstandene Ammoniak³⁾.

Das Hydroxylamin erscheint als Reduktionsprodukt besonders reichlich, wie J. TAFEL⁴⁾ gefunden hat, wenn man für die Elektrolyse die Salpetersäure in 50prozentiger Schwefelsäure löst. Bei der von TAFEL stets benutzten beträchtlichen Stromdichte von 0,24 Amp/qcm ist die Ausbeute an Hydroxylaminsalz freilich je nach dem benutzten Kathodenmaterial sehr verschieden.

¹⁾ Poggend. Ann. 47, 563 (1839).

²⁾ R. IHL, Zeitschr. phys. Ch. 19, 572 (1895).

³⁾ C. LUCKOW, Zeitschr. analyt. Ch. 19, 11 (1880); G. VORTMANN, Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2798 (1890); K. ULSCH, Zeitschr. Elektroch. 3, 546 (1897).

⁴⁾ Zeitschr. anorgan. Chem. 31, 289 (1902).

Es wurde gefunden:

An einer Kathode aus	Stromausbeute	
	an Hydroxylamin	an Ammoniak
Blei, rauh	26,8%	57,6%
„ amalgamiert	69,7 „	19,9 „
Kupfer, blank	11,5 „	76,8 „
„ schwammig	1,5 „	93,8 „
Zinn, blank	45,8 „	38,3 „

Der Grund der geringen Hydroxylaminbildung am Kupfer liegt nun hier darin, daß unter solchen Bedingungen das Hydroxylaminsalz besonders leicht in Ammoniak weiter reduziert wird; denn tatsächlich wird in 50prozentiger Schwefelsäure Hydroxylamin vom Strome an Kupfer überhaupt nicht, an anderen Metallen nur schwach reduziert. Es kann also das Ammoniak nicht aus Hydroxylamin entstanden sein, sondern es muß hier das Kupfer die Bildung einer noch nicht genau erkannten vorangehenden Reduktionsstufe besonders begünstigen, welche unmittelbar zu Ammoniak reduziert wird. Diese entsteht wohl auch an anderen Kathodenmaterialien und zwar um so reichlicher, je konzentrierter Salpetersäure angewandt wird, da alsdann die Ausbeute an Hydroxylamin sinkt, die an Ammoniak steigt. Je verdünntere Schwefelsäure man als Lösungsmittel anwendet, um so leichter elektrolytisch reduziert wird andererseits Hydroxylaminsulfat und zwar zu Ammoniak, und darin dürfte wesentlich der Grund liegen, daß dann dieses immer stärker unter den Reduktionsprodukten der Salpetersäure überwiegt.

An amalgamierten Bleikathoden kann dagegen bei Benutzung von 50prozentiger Schwefel- oder 25prozentiger Salzsäure als Lösungsmittel die Hydroxylaminbildung eine so reichliche sein, daß darauf ein wertvolles Verfahren zur technischen Gewinnung dieser sonst weniger einfach zugänglichen, wichtigen Verbindung begründet werden konnte¹⁾. Man arbeitet in einem innen amalgamierten Bleitopf und sorgt durch allmähliches Zutropfenlassen der Salpetersäure, daß ihre Konzentration stets nur eine geringe in der Lösung ist, einerseits, um die erwähnte zu reichliche Ammoniakbildung zu hindern, andererseits weil ein Überschuß an Salpetersäure durch das Hydroxylamin selbst reduziert wird. Diese Nebenreaktion mit steigender Temperatur sehr beschleunigt wird, andererseits die erforderliche Stromdichte 0,24 Amp/qcm leicht eine Erwärmung des Elektrolyten hervorruft, so muß durch sorgfältige Kühlung mittels einer Kältemischung eine Erwärmung des gut zu bewegenden Elektrolyt über 15° hinaus vermieden werden.

Die elektrolytische Reduktion der salpetersauren Salze der Alkalimetalle verläuft an platinisiertem Platin mit nur geringer, am glatten Platin, zumal auch an unedlen Metallen mit sehr guter Stromausbeute. Als Produkte der Reduktion entstehen stets zunächst salpetrigsaure Salze, welchen gewöhnlich höchstens Spuren von untersalpetrigsauren Salzen sich zugesellen²⁾. Deren Menge wird nur an Quecksilberkathoden eine etwas beträchtlichere³⁾. Die Nitrite werden weiter zu Ammoniak und Hydroxylamin reduziert. Da die salpetrigsauren Salze technisch sehr wertvolle Stoffe sind, ist die Frage, wie man die Reduktion der Nitrite bei den Nitriten aufhalten kann, von sehr großer Bedeutung. An den meisten Kathodenmaterialien wie *Fe*, *Zn*, *Pb* ist nun, wie E. MÜLLER⁴⁾ ermittelte, bei

¹⁾ D. R. P. 133457 (1901) und 137697 (1902).

²⁾ S. TANATAR, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1039 (1896).

³⁾ ZORN, Ber. d. d. chem. Ges. 12, 1509 (1879).

⁴⁾ E. MÜLLER, Zeitschr. anorgan. Chem. 26, 1 (1900); s. a. Zeitschr. Elektroch. 9, 9 (1903).

Die Molekularkonzentration des Nitrit ein besserer Depolarisator als das Nitrat. Es muß daher an solchen Metallen das Nitrit schon in einer verhältnismäßig kleinen Konzentration neben dem Nitrat der weiteren Reduktion unterliegen (S. 312). Eine einzige Ausnahme bildet, wie E. MÜLLER und J. WEBER¹⁾ zeigen, das Kupfer. An ihm ist, wenn seine Oberfläche schwammig ist, das Kupfer ein besonders starker Depolarisator, während das Nitrit hier etwas weniger depolarisiert als z. B. am Platin. Immerhin entspricht für gleiche Bedingungen hinsichtlich der Stromstärke und der Konzentration des Depolarisators die Entfernung der beiden Strompotentialkurven nur etwa 0,15 Volt; deshalb findet auch am Kupfer eine annähernd vollständige Umwandlung des Nitrats in Nitrit statt, nicht ohne weiteres. Doch ist es möglich, während am Platin stets schon nach der Elektrolyse das Ammoniak als Hauptprodukt erscheint, in einer 2,27 Mol NaNO_3 im Liter enthaltenden Lösung mit der Stromdichte von 0,0025 Amp/qcm 90,8% des Nitrats mit 90,8% Stromausbeute, und in einer 6,8 Mol NaNO_3 im Liter enthaltenden Lösung mit 0,0043 Amp/qcm 54,4% des Nitrats mit 81,3% Stromausbeute in Nitrit zu verwandeln, während nur 2 bis 3% des Stromes Ammoniak bildeten. Dabei muß von Zeit zu Zeit zur Aufrechterhaltung der für die Depolarisation des Nitrats wichtigen schwammigen Beschaffenheit der Kathodenfläche die Kathode eine kurze anodische Polarisierung erfahren, oder, noch regelmäßiger, der Elektrolyt einen kleinen Zusatz von Kupfersalz erhalten und sich, damit das Alkali an der Kathode das Kupfer nicht ausfällt, ammoniakalisch gemacht werden²⁾. Wenn man starke Nitritlösungen unter Anwendung einer die Anode umschließenden Diaphragma herstellt, wandern stets erhebliche Mengen von NO_2 in den Anodenraum und gehen hier beim Sauerwerden der Lösung durch die Oxydation oder durch Entweichen von salpetriger Säure verloren. Die Ergebnisse würden daher viel günstiger sich gestalten und vielleicht die technische Nitritherstellung durch Elektrolyse ermöglichen, wenn man ohne Diaphragma und ohne erhebliche anodische Oxydation arbeiten könnte. Man könnte dies durch Anwendung von löslichen Anoden, und zwar solcher aus Kupfer, erreichen gesucht³⁾. Viel besser bedient man sich einer Eisenanode, an der auch eine starke Nitritlösung bei Gegenwart von Alkali fast gar nicht reduziert wird. Durch Anwendung einer zylindrischen Kathode aus Kupferdraht, einer axial angeordneten Eisenanode und einer mit etwas ammoniakalischer Lösung und mit Natronlauge versetzten Nitratlösung als Elektrolyt gelingt in der Tat die elektrolytische Darstellung konzentrierter Nitritlösungen mit sehr guter Stromausbeute und ohne Anwendung eines Diaphragmas²⁾. Ob diese Arbeitsweise den in der Technik üblichen rein chemischen Reduktionsverfahren geschmolzenen Nitrates erfolgreich in Wettbewerb treten kann, ist noch die Frage.

Bei der weiteren Reduktion des Nitrits entsteht, wie erwähnt, nur an Queck-silberkathoden eine reichlichere Menge von Hyponitrit, sonst nur Hydroxylamin oder Ammoniak. Deren relative Menge ist wieder vom Kathodenmaterial abhängig; an Zinkkathoden entsteht das meiste Hydroxylamin⁴⁾, doch nimmt seine Menge sehr erheblich ab, wenn die Nitritkonzentration oder die Temperatur zunimmt. Nur in etwa 5prozentiger kalter Natriumnitritlösung dient an einer Zinkkathode etwa die Hälfte des Stromes zur Erzeugung von Hydroxylamin⁵⁾, meist überwiegt die Ammoniakbildung ganz erheblich, entsprechend dem Umstande, daß auch Hydroxylamin an den meisten Metallen erheblich stärker depolarisiert wird als Kaliumnitrit⁶⁾.

¹⁾ Zeitschr. Elektroch. 9, 955 (1903).

²⁾ E. MÜLLER und F. SPITZER, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1190 (1905).

³⁾ Französ. Pat. 264711 (1902).

⁴⁾ ZECHLIN, Dissertation, Gießen, 1899.

⁵⁾ BERG SÜLER, Zeitschr. Elektroch. 7, 831 und 847 (1901).

⁶⁾ E. MÜLLER, Zeitschr. anorgan. Chem. 26, 1 (1900).

d) Elektrolytische Reduktion aromatischer Nitroverbindungen.

Ein sehr weites und wichtiges Anwendungsgebiet hat die elektrolytische Reduktion bei aromatischen Nitroverbindungen gefunden. Was Mannigfaltigkeit der Art der Reduktionsprodukte anlangt, schließen sich diese Stoffe ihrer Substanz, der Salpetersäure an; als Reduktionsprodukte der Nitrokörper sind bekannt und entstehen auch bei der Elektrolyse:

Nitrosokörper RNO

Aryl- β -hydroxylamin $RNHOH$ bzw. Aminophenole $R' \begin{smallmatrix} \diagup OH \\ \diagdown NH_2 \end{smallmatrix}$ (1)

Azoxykörper $RN \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} NR$
 $\quad \quad \quad O$

Azokörper $RN = NR$

Hydrazokörper $RNH - NHR$ bzw. Benzidine $H_2NR - RNH_2$

Aminokörper RNH_2 .

Dank einem mit großer Sorgfalt systematisch gesammelten, umfassenden Sammlungsmaterial, um dessen Beibringung insbesondere K. ELBS, ferner M. BUCHNER, F. HABER, C. HAÜSSERMANN, L. GATTERMANN, W. LÖB und viele andere, verdient gemacht haben, sind wir somit in der Lage, die zu Beginn der Forschungen fast unentwirrbar erscheinenden Tatsachen an der Hand einer von F. HABER²⁾ entwickelten Theorie ihrem Zusammenhange nach klar zu überblicken. Diese Theorie zeigt die gegenseitigen Beziehungen der einzelnen Reduktionsprodukte der elektrolytischen Reduktion der Nitrokörper als vollständig parallel den bei der rein chemischen Reduktion dieser Verbindungen namentlich von E. BAMBERGER³⁾ und H. GOLDSCHMIDT⁴⁾ erkannten Zusammenhängen.

Der Kernpunkt der Gesetzmäßigkeiten der elektrolytischen Reduktion der aromatischen Nitrokörper beherrschenden Theorie liegt nun darin, daß die elektrolytische wie die rein chemische Reduktion unmittelbar nur der Nitrokörper nach die Reduktionsstufen



aus RNO_2 erzeugt und alle anderen bei diesen Reduktionen entstehenden Körper sekundäre Umwandlungsprodukte sind.

Wir wollen als Typus der aromatischen Nitrokörper das zumeist untersuchte Nitrobenzol nehmen. Dasselbe ist sowohl in Lösung wie in wässriger Suspension — natürlich in Gegenwart eines Elektrolyten — ein starker kathodischer Depolarisator und wird selbst bei hoher Stromdichte fast vollständig reduziert, so daß Wasserstoffentwicklung einsetzt. Dabei entsteht der Theorie nach zunächst Nitrosobenzol C_6H_5NO . Diesen Körper lernten wir schon oben (S. 312) kennen, welcher seinem Eigenpotential nach ein sehr viel stärkeres Oxydationsmittel als in äquivalenter Menge seine Muttersubstanz, das Nitrobenzol, ist. Das Nitrosobenzol muß daher, sowie seine Konzentration einen gewissen wenn auch kleinen Betrag erreicht hat, bei dem durch die Reduktion des Nitrobenzols bestimmten Kathodenpotential alsbald weiter reduziert werden und daher bei der Reduktion des Nitrobenzols nur in ganz kleinen Mengen im Elektrolyt

¹⁾ Zusammenfassungen: K. ELBS, Zeitschr. Elektroch. 7, 133 und 141 (1900); ferner 9, 1 (1903). K. ELBS und M. BUCHNER, Ber. d. V. Internat. Kongresses f. angew. Ch. Bd. 4, 5 bis 610 u. 615. S. a. K. ELBS, Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate, 1902, Halle, bei W. KNAPP, S. 59—89.

²⁾ Zeitschr. Elektroch. 4, 506, 577 (1898). Zeitschr. physik. Chem. 82, 271 (1900); Zeitschr. angew. Chem. 1900, 433; vgl. auch K. ELBS, Zeitschr. Elektroch. 7, 133 (1900).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 31, 1500 (1898); 33, 271 (1900).

⁴⁾ Zeitschr. Elektroch. 9, 725 (1903).

n auf, welche durch seine Fähigkeit, mit Hydroxylamin und geeigneten Basen (z. B. β -Naphthylamin) gut charakterisierte Azofarbstoffe zu geben, nachgewiesen werden können.

Das Produkt der Reduktion des Nitrosobenzols ist das Phenyl- β -hydroxylamin C_6H_5NHOH . Dieser Körper besitzt im allgemeinen, zumal am Platin, nur geringes Depolarisationsvermögen und würde daher praktisch stets als erste Produkt der Nitrobenzolreduktion auftreten, wenn er nicht durch seine außerordentlich große und mannigfache Reaktionsfähigkeit in hohem Grade verderblich wäre. Hierin liegt der Grund der vielen sekundären Reaktionen, welche bei der Reduktion der Nitrokörper auftreten. Da die Verwandelbarkeit des Phenylhydroxylamins ganz besonders stark durch hohe H' oder OH' -Konzentration des Elektrolyten bedingt ist, so muß man, um es in erheblicherer Menge in Substanz zu lassen, das Nitrobenzol in schwach saurem oder schwach alkalischem Elektrolyten reduzieren. F. HABER konnte in der Tat durch elektrolytische Reduktion aus Nitrobenzol sowohl in essigsaurer wie in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung, deren H' -Konzentration durch Chlorammonium abgeschwächt war, Phenylhydroxylamin in Substanz darstellen, im letzteren Falle mit einer Stromausbeute von 38%. Auch in konzentrierter Schwefelsäure gelang es L. GATTERMANN¹⁾ Phenylhydroxylamin als primäres Produkt der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols dadurch nachzuweisen, daß er der Lösung Benzaldehyd zusetzte, mit welchem das Phenylhydroxylamin nach: $C_6H_5CHO + HOHNC_6H_5 = C_6H_5CH - \underset{\text{O}}{\text{NC}_6H_5} + H_2O$ sich

in einem in Schwefelsäure unlöslichen Körper kondensiert, so daß es eine zu rasch und reichend schneller Umlagerung erforderliche Konzentration nicht erreichen kann. Es kann also kein Zweifel sein, daß, wie es auch für die rein chemische²⁾ Reduktion des Nitrobenzols feststeht, seine elektrolytische Reduktion unter allen Umständen zunächst zum Phenylhydroxylamin führt.

Die weitere Reduktion dieses Körpers zum Anilin geschieht, wie gesagt, an Platin- und Zinkkathoden nur schwierig, so daß leicht eine Konzentration des Phenylhydroxylamins entsteht, bei welcher sekundäre Veränderungen desselben mit größerer Geschwindigkeit vor sich gehen und zu Nebenprodukten führen. Nachdem nun K. ELBS³⁾ gezeigt hatte, daß in wässerig-alkoholischer Schwefelsäure an einer Zinkkathode oder in Eisessiglösung an einer Bleikathode die Mengen der Nebenprodukte zugunsten einer gesteigerten Ausbeute an Anilin vermindert werden können, stellte sich ganz allgemein heraus, daß man durch geeignete Wahl des Kathodenmaterials die wichtige Aufgabe lösen kann, die Darstellung der Aminoverbindungen glatt und fast ohne Nebenreaktionen elektrolytisch durchzuführen.

Ist der Elektrolyt eine verdünnte Säure, so werden die Nitrokörper, sei es, daß sie in Alkohol gelöst oder einfach in der wässrigen Flüssigkeit fein emulgiert gehalten werden, an Kathoden aus Zink, Blei, Zinn, Kupfer, Quecksilber leicht und vollständig mit fast der theoretischen Stromausbeute auch bei Stromdichten bis zu 0,18 Amp/qcm zu den Aminoverbindungen reduziert, deren Salze man durch Eindampfen der Kathodenlauge sofort in reinen Kristallen erhält⁴⁾. Von jenen Metallen sind Zinn und Kupfer besonders wirksam, wenn sie sich in Schwammform auf der Kathode befinden. Deshalb genügt auch oft die Anwendung solcher Kathoden, z. B. Platin oder Nickel, an welchen sonst kaum Amin entsteht, wenn man kleine Mengen der Salze dieser Metalle, z. B. Zinn-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 29, 3040; vgl. auch ebenda 3037 (1896).

²⁾ Vgl. E. BAMBERGER und J. LAGUTT, Ber. d. d. chem. Ges. 31, 1500; E. BAMBERGER und F. TSCHIRNER, ebenda 1523 (1898).

³⁾ Chem. Ztg. 17, 209 (1893); Zeitschr. Elektroch. 2, 471 (1896).

⁴⁾ C. F. BOEHRINGER und SÖHNE D. R. P. 116942 (1900); K. ELBS und F. SILBERMANN, Zeitschr. Elektroch. 7, 589 (1901). Vgl. auch W. LOEB, Zeitschr. Elektroch. 4, 436 (1898).

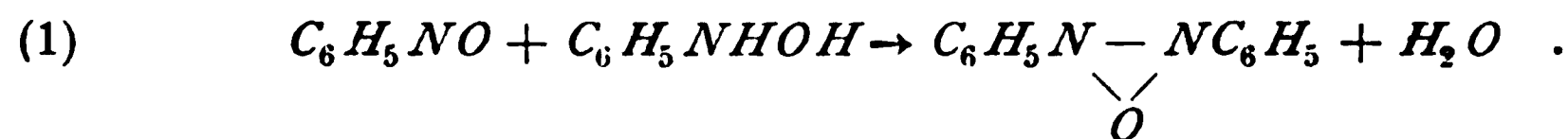
chlorür, Kupferchlorür oder -sulfat, dem Elektrolyten hinzufügt, aus welchem Strom dann die Metalle schwammförmig auf der Elektrode niederschlägt, wenn man die Metalle als feine Pulver in die Lösung einträgt.

Die Wirkung dieser Metalle beruht, wie man wohl auch ohne die Feststellung der betreffenden Strompotentialkurven der strenge Beweis gebracht wäre, kaum zweifeln darf, darauf, daß sie den am Platin langsamen Verlauf der elektrolytischen Reduktion des Phenylhydroxylamins so beschleunigen, zu Nebenreaktionen in irgend erheblicherem Umfange ausreichende Konzentration dieses Körpers an der Elektrode oder im Elektrolyten nicht verharren können. Gestützt wird diese Auffassung dadurch, daß das feinverteilte Kupfer, welches wenigstens bei Temperaturen bis zu 50°, unter den oben genannten Metallen nicht auch schon Nitrobenzol stark reduziert, Phenylhydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur fast momentan in Anilin überführt¹⁾. Den starken katalytischen Einfluß der genannten Metalle auf die Anilinbildung könnte man dann so deuten, daß sie sehr schnell mit dem vom Strome erzeugten Phenylhydroxylamin Wechselwirkung treten, es zu Anilin reduzieren und dabei wieder Ionen bilden, aus denen sie vom Strom in Schwammform immer wieder abgeschieden werden.

Auch in alkalischer Lösung ist die Darstellung des Anilins aus oxidiertem Nitrobenzol mit guter Strom- und Materialausbeute möglich, jedoch bei hoher Temperatur, 80 bis 100°, und an einer Kupferkathode²⁾. Die Art und deren Wirksamkeit ist hier noch nicht geklärt, doch scheint es, als ob auch hier das Kupfer für die depolarisierende Wirkung des Phenylhydroxylamins, oder für seinen Übergang in Anilin besonders günstig wäre³⁾. Da man bei der Elektrolyse einer Kochsalzlösung im Kathodenraum Alkali erhält, und dessen Darstellung bei Benutzung von Diaphragmen, wie weiter unten (Kap. 14, B, 3, c) gezeigt ist, technisch bei etwa 90° betrieben wird, so kann man die zur Alkaligewinnung durchgeführte Alkalichloridelektrolyse mit dem genannten Verfahren der Anilindarstellung vereinigen, zumal die Abscheidung des erhaltenen Anilins von der kathodischen Alkalilauge auf mechanischem Wege in denkbar einfacher Form geschehen kann⁴⁾. Dieses Verfahren wird zurzeit in großem technischen Maßstabe in Betrieb gesetzt, nachdem die in der Apparatur liegenden Schwierigkeiten beseitigt sind; Einzelheiten der benutzten Apparate sind aber nicht bekannt.

Arbeitet man nun mit einer Elektrode, z. B. aus Platin oder Nickel, an welcher das Phenylhydroxylamin nicht sofort weiter zum Amin reduziert wird, sondern bleibt ersterem Zeit, sich durch sekundäre chemische Vorgänge zu verändern. Dadurch verschwindet es und entzieht dem Strome das Material, welches zur Darstellung von Anilin nötig hätte.

Von den Nebenreaktionen kommt in erster Linie die Wechselwirkung in Betracht, welche zwischen Nitrosobenzol, welches ja an der Kathode dauernd nachgeliefert wird, und dem aus ihm entstandenen Phenylhydroxylamin sich vollzieht; es bildet sich dabei glatt Azoxybenzol



Dieser Vorgang ist in alkalischer Lösung ein fast momentaner, in saurer Lösung verläuft er jedoch mit verhältnismäßig geringer Geschwindigkeit. Dadurch tritt ein erheblicher Unterschied im Verlaufe der Nitrobenzolreduktion in alkalischen oder sauren Elektrolyten hervor.

¹⁾ A. CHILESOTTI, Zeitschr. Elektroch. 7, 768 (1901).

²⁾ C. F. BOEHRINGER und SÖHNE, D. R. P. 130742 (1901).

³⁾ Vgl. die Versuche von W. LOEB und R. W. MOORE, Zeitschr. physik. Chem. 47, 4 (1904).

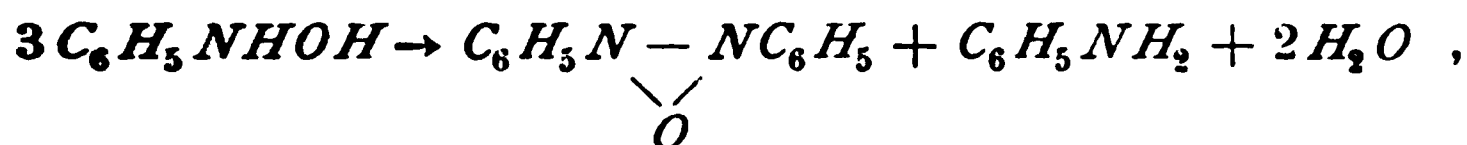
⁴⁾ M. BUCHNER, Ber. d. V. Internat. Kongresses f. angew. Ch. Bd. 4, 623 (1903).

Betrachten wir nun zunächst den Verlauf in alkalischer Lösung.

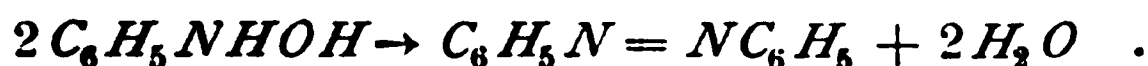
Durch das auch bei anfangs neutralem Elektrolyten an der Kathode entstehende Alkali wird, wenn nicht die oben erwähnten ganz besonderen Maßnahmen zur Erhaltung des Phenylhydroxylamins oder zu seiner Umwandlung in Anilin getroffen werden, das Phenylhydroxylamin zur Bildung von Azoxyverbindungen veranlaßt, und damit die Reduktion von ihm dem geraden Wege, der zum Anilin führen würde, auf einen Nebenweg abgedrängt.

Hierzu kommt, daß in alkalischer Lösung noch folgende weitere rein chemische Umwandlungen des Phenylhydroxylamins möglich sind:

Bei Luftabschluß vollzieht sich in wässriger Natronlauge langsam, bei zunehmendem OH' -Gehalt der Lösung mit wachsender Geschwindigkeit, der Vorgang ¹⁾



während durch alkoholisches Kali Azobenzol entsteht ²⁾:



In wässrig-alkoholischer Lösung sind beide Vorgänge möglich, aber (2) mit sehr viel kleinerer Geschwindigkeit als (3), und dieser wieder verläuft sehr viel langsamer als Vorgang (1) ³⁾, so daß an Platin- oder Nickelkathoden in alkalischer Lösung bei der Reduktion des Nitrobenzols zunächst wesentlich Azoxybenzol und in kleinen Mengen Azobenzol und Spuren von Anilin entsteht.

Das Azoxybenzol unterliegt nun seinerseits auch der elektrolytischen Reduktion, ist aber, wenigstens an Platin oder Nickel ³⁾, ein schwächerer Depolarisator als Nitrobenzol. Es kann daher die elektrolytische Reduktion des letzteren auf der Azoxystufe festgehalten werden, wenn man entweder das Kathodenpotential auf einem konstanten und so niedrigen Werte hält, daß dabei eine nennenswerte Weiterreduktion des Azoxybenzols noch nicht eintreten kann, oder indem man die Konzentration der Azoxyverbindung so niedrig hält, daß sie auch neben einer kleinen Nitrobenzolkonzentration noch nicht an der kathodischen Reduktion teilnimmt. Der erstere, von F. HABER den theoretischen Erwägungen zuliebe eingeschlagene Weg ist für präparative Zwecke nicht gangbar, da er, ähnlich wie eine Potentialtrennung mit konstanter Spannung, infolge der Begrenzung des Kathodenpotentials eine, mit Abnahme der Nitrobenzolkonzentration (nach Formel 11, S. 306) sich dauernd vermindernde Stromstärke erfordert. Der zweite Weg dagegen ist für präparative Zwecke unter geeigneten Umständen leicht zu beschreiten: Hält man z. B. Nitrobenzol in wässriger Natronlauge durch ein kräftiges Rührwerk suspendiert, so löst es sich schnell und reichlich genug im Wasser, so daß man es an einem Nickeldrahtnetzzyylinder mit erheblicher Stromdichte fast vollständig ohne Wasserstoffentwicklung reduzieren kann ⁴⁾. Es geht hierbei, wenn die Temperatur nicht zu hoch steigt, fast ausschließlich in Azoxybenzol über, welches, bei Temperaturen unter 90°, in wässriger Natronlauge so wenig löslich ist, daß es unter solchen Umständen kein nennenswertes Depolarisationsvermögen mehr besitzt.

In alkoholisch-alkalischer Lösung können auch solche Azoxykörper, welche in Alkohol schwer löslich sind, wie z. B. Azoxyanisol, als einzige Produkte der elektrolytischen Reduktion der Nitrokörper erhalten werden, während umgekehrt die annähernd gleiche Löslichkeit von Nitro- und Azoxykörper eine mit guter Ausbeute erfolgende Darstellung der letzteren ausschließt.

¹⁾ E. BAMBERGER und F. BRADY, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 271 (1903).

²⁾ F. HABER, Zeitschr. angew. Chem. 1900, 435.

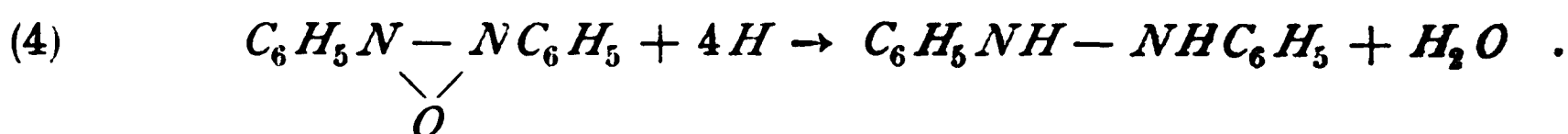
³⁾ Ob auch an anderen Elektroden, ist vorläufig unbekannt.

⁴⁾ W. LOEB, Zeitschr. Elektroch. 5, 335 (1898). Vgl. auch D. R. P. 127 727 (1900) und 115 355 (1902).

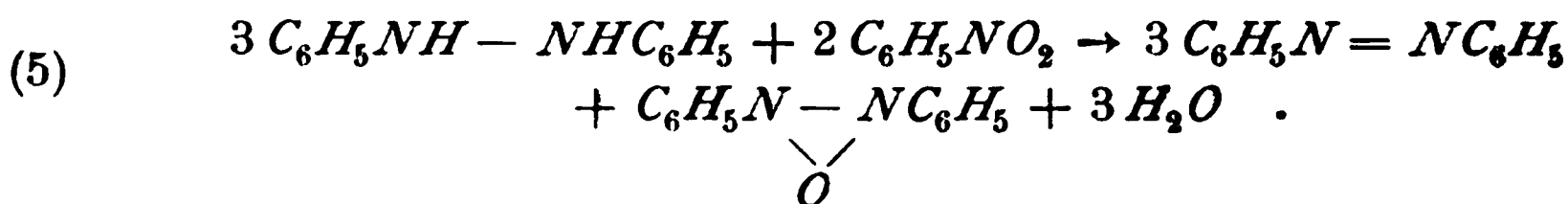
Wird also Nitrobenzol in alkoholisch-alkalischer Lösung reduziert, so besteht Azoxybenzol um so weniger, je höhere Stromdichte man anwendet, je länger man die Reduktion fortsetzt.

Die Alkalität erteilt man in diesen Fällen der Lösung, indem man Natriumacetat zusetzt¹⁾. Dasselbe ist in mäßig verdünntem, etwa 70prozentigen Alkohol, wie er zum Auflösen reichlicherer Mengen der meisten Nitrobenzole ausreicht, erheblich löslich. Das bei der Elektrolyse dieses Salzes an der Kathode auftretende Alkali genügt, um die Bildung der Azoxyverbindung nach Vorgang (4) sofort eintreten zu lassen, andererseits bleibt so die gesamte im Elektrolyten auftretende Menge an freiem Alkali möglichst klein, was zur Vermeidung von Nebenvorgängen, Kondensationen, Verharzungen usf., wie sie zuviel freies Alkali leicht bewirkt, sowie für die Schonung der Diaphragmen wichtig ist.

Das Azoxybenzol geht bei der Reduktion ausschließlich in Hydrazobenzol über.



Bei energischer Reduktion des Nitrobenzols in alkoholisch-alkalischer Lösung beobachtet man aber als Hauptprodukt stets zunächst Azobenzol, und nach diesem erscheint reichliches Hydrazobenzol. Wenngleich Azobenzol nach Vorgang (3) sich bilden kann, so ist doch dessen Geschwindigkeit auch in der Hitze noch zu gering, um das reichliche Auftreten von Azobenzol zu veranlassen. Dasselbe bildet sich vielmehr durch Wechselwirkung des stark reduzierenden Hydrazobenzols einerseits mit dem Luftsauerstoff, allem aber andererseits mit dem noch unreduziert vorhandenen Nitrobenzol; neben wird bei dieser Umsetzung Azoxybenzol zurückgebildet:



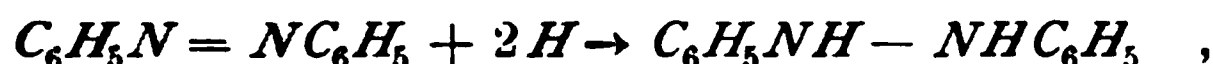
Dieser besonders in höherer Temperatur mit großer Geschwindigkeit verlaufende Vorgang beseitigt alsbald immer wieder das aus dem Azoxybenzol entstehende Hydrazobenzol und erlaubt eine sehr einfache und glatte elektrochemische Darstellung von Azoverbindungen. Diese nimmt man gemäß den oben allgemein dargelegten Überlegungen zweckmäßig mit hoher Stromkonzentration vor. Das kann hier um so einfacher geschehen, als hohe Stromdichten bei der stark depolarisierenden Wirkung des Nitrobenzols ohne Bedenken anzuwenden sind. Steigt man die Temperatur bis zum Siedepunkt der alkoholischen Lösung, so wird die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reduktion so gesteigert, daß man mit Stromdichten von 0,06 bis 0,09 Amp/qcm arbeiten kann, ohne daß Wasserstoffentwicklung vor völligem Verbrauch des Nitrobenzols eintritt¹⁾.

Ist die zur Überführung der angewandten Nitrobenzolmenge in Azobenzol nach $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 8\text{H} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{NC}_6\text{H}_5 + 4 \text{H}_2\text{O}$ erforderliche Strommenge verbraucht, so wird dieser Punkt unter den genannten Bedingungen durch den Beginn reichlicher Wasserstoffentwicklung bezeichnet. Da aber das Nitrobenzol nicht unmittelbar sondern auf einem weiten Umwege in Azobenzol übergeht und hierbei auch Luftsauerstoff, natürlich unter Aufhebung eines kleinen Teiles der Reduktion mitwirkt, sind im gedachten Augenblick stets noch Azoxy- und Hydrazobenzol im Elektrolyten, und man beseitigt sie zweckmäßig: das erste durch weitere Zuführung einer kleinen Strommenge mit niedrigerer Stromdichte, das letztere durch Einblasen von Luft in den Elektrolyten nach Beendigung

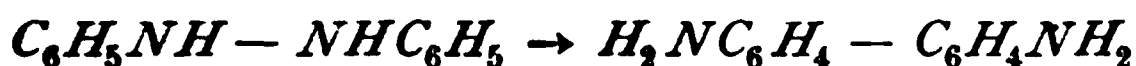
¹⁾ K. ELBS und O. KOPP, Zeitschr. Elektroch. 5, 108 (1898).

tion. Auf diese Weise kann man leicht reine Azoverbindungen in guter Ausbeute und fast theoretischer Materialausbeute darstellen. Daß man unter verschiedenen Arbeitsbedingungen auch reichlichere Mengen von Azoxy- oder Hydrazoverbindungen neben den Azoverbindungen erhalten kann, ist selbstverständlich.

Die Azoverbindungen ihrerseits sind nun noch weiter zu den Hydrazoverbindungen elektrolytisch reduzierbar; sie sind jedoch erheblich schwächere Reduktionsmittel als die Nitroverbindungen. Daher tritt bei der hohen Stromstärke, bei welcher jene zweckmäßig dargestellt werden, alsbald Wasserstoff auf, sobald die Nitroverbindung verschwunden ist, seine Entwicklung hört aber wieder auf, zumal in der Hitze, wenn die Stromstärke auf etwa $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{4}$ der für die Azobenzolbereitung gebrauchten herabgemindert wird. Jetzt wird das Azobenzol zum Hydrazobenzol reduziert:



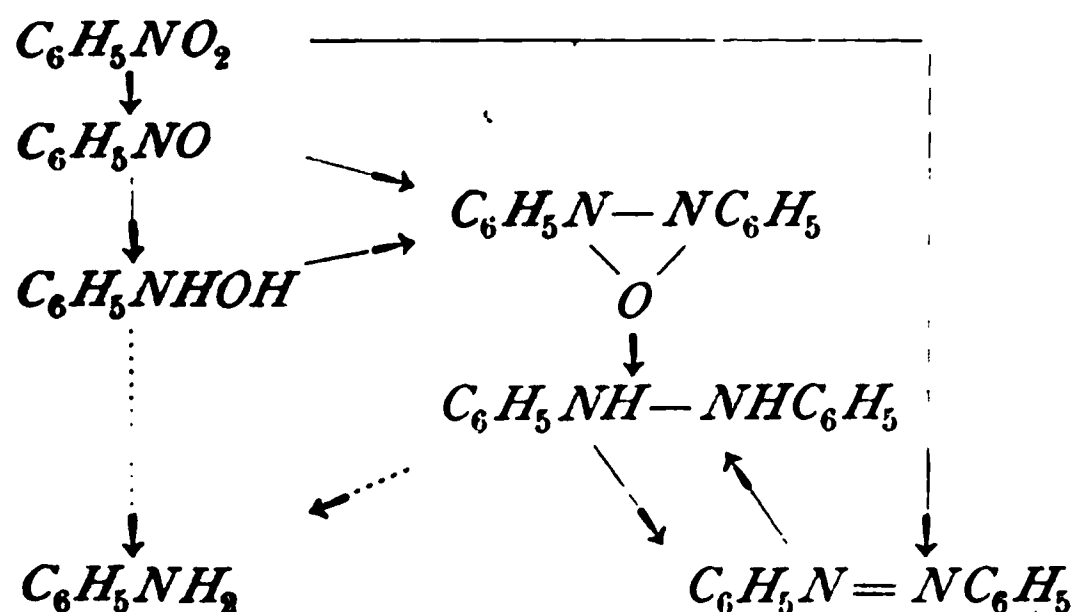
Wasserstoff tritt erst auf, wenn fast alles Azobenzol verschwunden ist. Das Hydrazobenzol seinerseits kann kaum mehr weiter zum Anilin vom Strome reduziert werden. Die Hydrazoverbindungen entstehen hierbei in so guter Ausbeute und kristallisieren aus dem erkaltenden Elektrolyten in solcher Reinheit, daß ihre Darstellung durch elektrolytische Reduktion eine ebenso elegante wie wirtschaftliche ist. Läßt man den noch heißen, die Hydrazoverbindung enthaltenden Elektrolyten in warme Schwefelsäure fließen, so erfolgt alsbald Umlagerung des Hydrazobenzols in Benzidin



Abscheidung des schwerlöslichen Benzidinsulfats, des Ausgangsmaterials für viele Farbstoffe. Dieses kann man auch, aber wegen der nicht ganz zu vermeidenden Entstehung des isomeren, für Farbstoffdarstellung störenden Diphenyls weniger vorteilhaft, durch elektrolytische Reduktion des Azobenzols in alkoholisch-saurer Lösung darstellen¹⁾.

Die elektrolytische Darstellung der Azo- und Hydrazoverbindungen ist, wie man sieht, eine ganz allgemein anwendbare, während diejenige der Azoxyverbindungen, wie erwähnt, an bestimmte Löslichkeitsunterschiede derselben und der zugehörigen Nitrokörper gebunden ist.

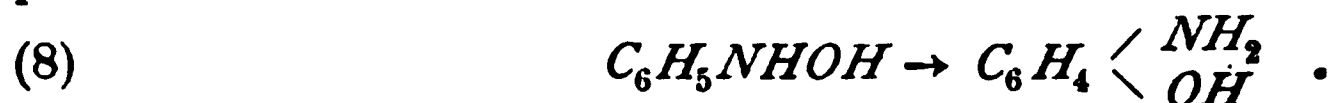
Im Verlaufe der elektrolytischen Reduktion in alkalischer Lösung tritt, wie gezeigt wurde, das Hydrazobenzol zweimal auf: zuerst als Zwischenprodukt aus Azobenzol entstehend, dann als Endprodukt aus Azobenzol hervorgegangen. Setzt man die besprochenen gegenseitigen Beziehungen der hier auftretenden Körper zusammen, so erhält man folgendes Schema für die elektrolytische Reduktion der Nitrokörper in alkalischer Lösung, in welchem die nur schwierig, meist nur unter besonderen Umständen, durchführbaren Umwandlungen durch gestrichelte Linien angedeutet sind.



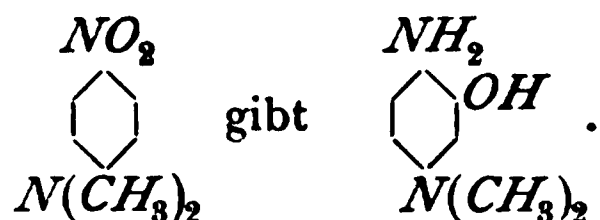
¹⁾ W. LOEB, Zeitschr. Elektroch. 7, 320 und 333 (1898).

In anderer Weise als in alkalischer Lösung gestalten sich die Nebenreaktionen, wie oben gesagt, in saurer Lösung. Hier tritt zwar auch die nach Vorgang (1) erfolgende Bildung von Azoxybenzol auf, sie verläuft aber mit geringer Geschwindigkeit, daß sie nur da, wo die anderen möglichen Vorgänge auch gehemmt sind, eine größere Bedeutung erlangen kann. Dann wird auch hier das Azoxybenzol zum Hydrazobenzol weiter reduziert, welches sich nun in Benzdinsalze umlagert¹⁾.

In viel stärkerem Maße als dem Vorgang (1) unterliegt in saurer Lösung das Phenylhydroxylamin einer anderen Umwandlung, der Umlagerung in *p*-Aminophenol:

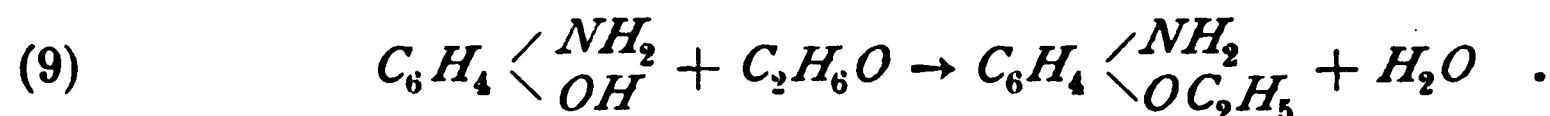


Dieser Vorgang verläuft bei gegebener Konzentration des Phenylhydroxylamins um so schneller, je stärkere und je konzentriertere Säure der Elektrolyt enthält. Man kann ihn zur Darstellung zahlreicher *p*-Aminophenole verwenden, indem man in konzentrierter Schwefelsäure gelöste Nitrokörper elektrolytisch reduziert²⁾. Ist in letzteren die Parastellung besetzt, so tritt das *OH* zu *NH*₂ in die Orthostellung³⁾, z. B.

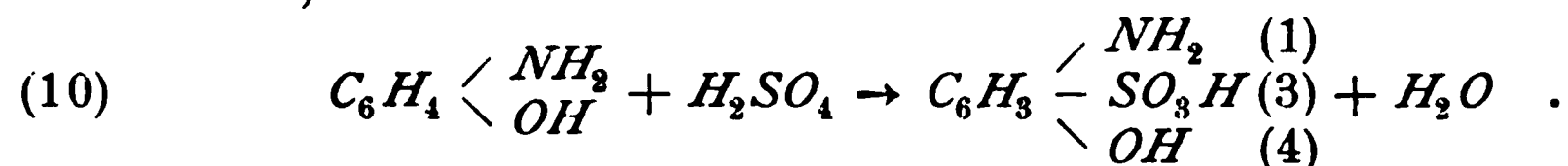


Da aber in saurer Lösung das Phenylhydroxylamin auch am Platin zwar kein sehr starker, aber immerhin ein nicht unwirksamer Depolarisator ist, werden dem *p*-Amidophenol bei der Nitrobenzolreduktion um so größere Mengen Anilin sich zugesellen, je geringer durch den Säuregehalt die Geschwindigkeit von Vorgang (8) ist.

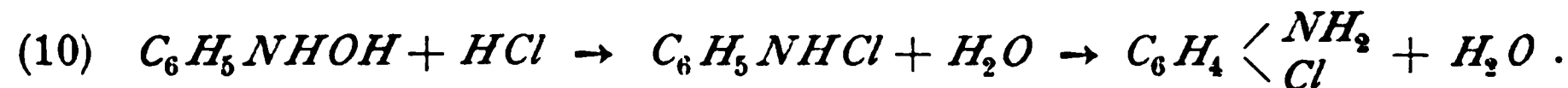
Vorgang (8) kann nun noch mannigfache Abänderungen erfahren. Bei Gegenwart von Alkohol verestert die Säure Teile z. B. des Aminophenols und bildet Phenetidin:



In starker, zumal rauchender Schwefelsäure geht das Aminophenol in seine Sulfosäure über:⁴⁾



In konzentrierter wässriger Salzsäure bzw. Bromwasserstoffsäure entstehen aus Phenylhydroxylamin an Stelle des Aminophenols wesentlich *p*-Chloranilin neben wenig *o*-Chloranilin, bzw. die entsprechenden Bromverbindungen⁵⁾:



Die Folge aller dieser Nebenvorgänge ist, daß in stark saurer Lösung die Elektrolyse der Nitrokörper an Platinkathoden meist mehrere Reaktionsprodukte zugleich liefert. Die Zahl derselben steigt noch, wenn in verdünnt saurer und alkoholischer Lösung auch dem Vorgang der Azoxybenzolbildung Gelegenheit gegeben wird, sich zu betätigen. Dann treten Anilin, *p*-Aminophenol, Phenetidin,

¹⁾ W. LOEB, Zeitschr. Elektroch. 3, 441 (1896).

²⁾ L. GATTERMANN, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1899, 2810 (1893); 27, 1929 (1894); 29, 3034 (1896).

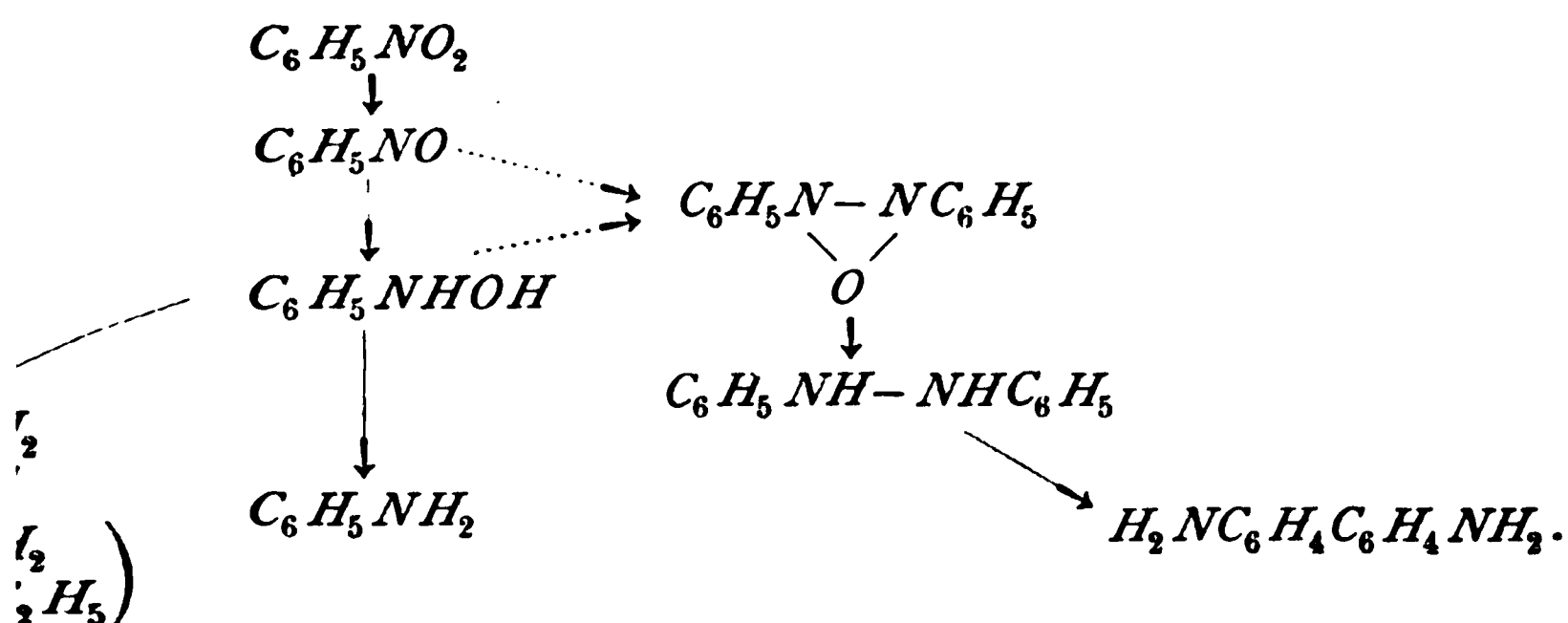
³⁾ D. R. P. 81625.

⁴⁾ A. A. NOYES und A. A. CLEMENT, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 990 (1893).

⁵⁾ W. LOEB, Zeitschr. Elektroch. 3, 46 (1896).

1 und Benzidin gleichzeitig als Reaktionsprodukte auf. Damit die uns diesem möglichen Gewirr von Körpern in einheitliche Richtung die Geschwindigkeit eines der nebeneinander laufenden Vorgänge sehr lie der anderen gesteigert werden. Das gelingt, wie oben gezeigt wurde, eiterreduktion des Phenylhydroxylamins zum Anilin durch die seine ionsfähigkeit außerordentlich steigernde Wirkung gewisser Kathoden-. An ihnen wird das Phenylhydroxylamin mit hoher Stromdichte, also 1, in Anilin verwandelt, ehe es Zeit hat, nach einer Nebenrichtung hin rändern. Freilich muß dazu auch die Geschwindigkeit der Neben- also besonders die der Bildung von Aminophenolen oder Chloranilinen, end verminderte sein. Da diese mit zunehmender Säurekonzentration unimmt, erfolgt glatte Bildung der Aminoverbindungen auch an den anders geeigneten Kathodenmaterialien nur in verdünnt schwefelsaurer, urer Lösung.

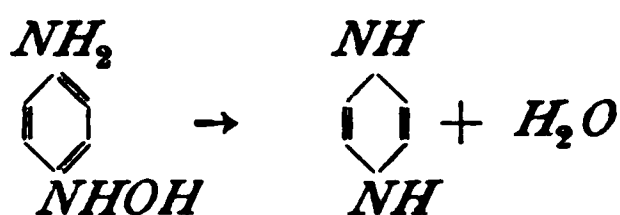
menfassen kann man die in saurer Lösung bei der Reduktion von 1 auftretenden Reaktionsmöglichkeiten durch das Schema:



von F. HABER entwickelten Schemata für die Reduktion des Nitrobenzols
sollte so zu verstehen, daß jede andere Nitroverbindung sich ganz analog
verhielte. Im Gegenteil: oft zeigt sich ja, daß der Verlauf der Reduktion
in eine oder anderen Richtung nur durch Überwiegen der Geschwindigkeit
eines ein Ausgangsmaterial konkurrierenden Vorgänge bedingt ist. Die
Geschwindigkeit eines Vorgangs ist nun aber bei mehreren analogen
in derselben Reihe oft außerordentlich verschieden, je nach Art und Ort
der einfachen Benzolverbindung eingetretenen Substituenten. Es sind also
bei verschiedenen Nitrobenzolen unter Umständen recht erhebliche Verschiebungen
der elektrolytischen Reduktion denkbar. Treten aber solche ein, so
nimmt der Wert des HABERSchen Schemas darin, daß es uns alsbald den
Vorgang anzeigt, dessen Reaktionsgeschwindigkeit eine besondere Be-
deutung, bzw. denjenigen, dessen Geschwindigkeit eine auffallende Hem-
mung hat, und daß es so unseren auf die Aufklärung der beobachteten
Reaktion hinzielenden Versuchen die Richtung angibt. Einige Beispiele sollen
dies zeigen:

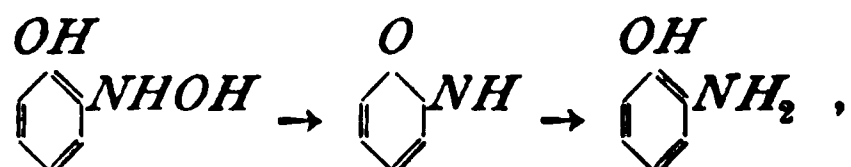
den drei Nitranilinen wird in alkoholisch-alkalischer Lösung nur das *n* analog dem Nitrobenzol zu der entsprechenden Azoverbindung, dem Diazobenzol, reduziert¹⁾, während unter gleichen Bedingungen *o*- und *p*-Nitranilin glatt in *o*- und *p*-Phenylendiamin übergehen²⁾. Der Grund liegt darin, dass aus *p*-Nitranilin zunächst entstehende *p*-Amidophenylhydroxylamin bei Wasserabspaltung in ein Chinondiimid übergeht:

ELBS u. O. KOPP, Zeitschr. Elektroch. 5, 110 (1898).
LOHDE, Zeitschr. Elektroch. 7, 339 (1900).



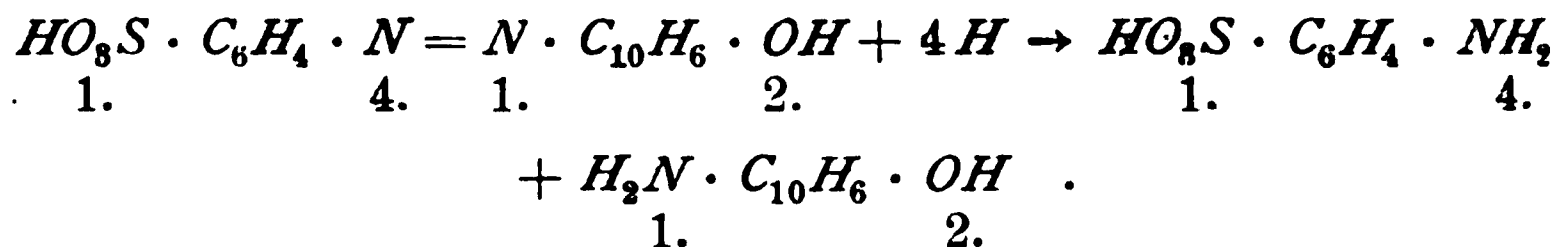
also keine Azoxyverbindung gibt, und daß das Chinonimid seinerseits sehr leicht Diamin reduziert wird. Auch *o*-Amidophenylhydroxylamin gibt ein *o*-Chinonimid, während die *m*-Verbindung hierzu nicht befähigt ist und sich daher bei der Reduktion normal verhält.

Aus ähnlichen Gründen gehen *o*- und *p*-Nitrophenol auch in alkalischer Lösung und an Platin- oder Nickelkathoden glatt in die Amidoverbindungen über, indem auch hier Chinonabkömmlinge entstehen; z. B.:

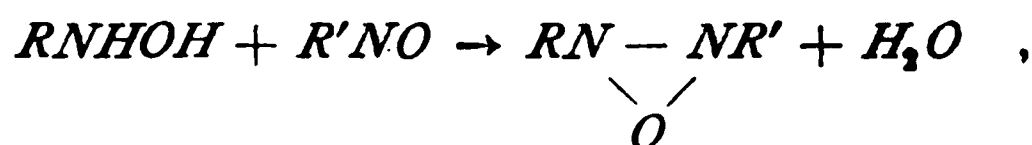


während *m*-Nitrophenol, welches kein Chinonimid geben kann, in alkalischer Lösung das leicht veränderliche *m*-Azophenol gibt²⁾. Jene Umwandlungen in Chinonimide müssen aber auch ausbleiben, wenn das Phenolhydroxyl verestert ist; es geben die Methyl- oder Äthyläther des *o*- und *p*-Nitrophenols bei Reduktion in alkalischer Lösung die entsprechenden Azo- und Hydrazoverbindungen³⁾.

Gleich dem Hydrazobenzol widerstehen auch seine nächsten Homologen der Reduktion zu Aminoverbindungen fast vollständig. Kompliziertere Hydrazoverbindungen unterliegen ihr aber so leicht, daß sie bei der rein chemischen wie bei der elektrolytischen Reduktion der entsprechenden Azoverbindungen auftreten und dabei alsbald unter Spaltung des Moleküls zu 2 Molekülen Aminoverbindungen weiter reduziert werden. So können z. B. Azofarbstoffe in schwach saurem Elektrolyten an Zinnkathoden glatt zu einer zinnfreien salzartigen Lösung zweier Aminoverbindungen reduziert werden, z. B.:



Unterliegen gleichzeitig zwei verschiedene Nitrokörper RNO_2 und $\text{R}'\text{NO}_2$ der elektrolytischen Reduktion, so ist denkbar, daß beide auch gleichzeitig Nitrosokörper reduziert werden. Ist dieser aber im einen Falle etwas leichter reduzierbar als im anderen, so wird der Hydroxylaminabkömmling des einen mit dem Nitrosokörper des anderen reagieren können, und man kommt zu gemischten Azoxykörpern:



aus denen natürlich auch gemischte Hydrazokörper und Azokörper entstehen müssen. Deren Auftreten ist aber offenbar an die genannten Bedingungen geknüpft; da diese aber von den Versuchsbedingungen, Lösungsmittel, Konzentration, Temperatur usw. stark beeinflußt werden, wird auch die Entstehung gemischter Körper, welche für Gewinnung von Azofarbstoffen wichtig wäre, oft nur schwach und unsicher, oft auch gar nicht durch elektrolytische Reduktion verschiedener Nitrokörper zu erreichen sein, wie es die Erfahrung auch gelehrt hat⁴⁾.

¹⁾ K. ELBS, Journ. f. prakt. Ch. 43, 39 (1891).

²⁾ E. KLAPPERT, Zeitschr. Elektroch. 8, 791 (1902).

³⁾ K. ELBS, Zeitschr. Elektroch. 7, 145 (1900).

⁴⁾ W. LOEB, Zeitschr. Elektroch. 5, 460 (1898).

Zum Schluß seien die Bedingungen angegeben, unter denen die einzelnen nicht faßbaren Reduktionsprodukte des Nitrobenzols am vorteilhaftesten dargestellt werden. Stets dient als Kathode ein Nickeldrahtnetz; die Anode besteht aus Blei.

Anilin¹⁾: Kathodenlösung: 40 g Nitrobenzol in 30 ccm Alkohol gelöst und dann emulgiert in 250 ccm Wasser mit 22 g HCl und 1 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. Temp. 20—40°, $D_K = 0,10$ bis 0,12 Amp/qcm, Anodenlösung in der Tonzelle 20prozentige Schwefelsäure. Stromausbeute 80%, Materialausbeute an reinem Anilin 85%²⁾.

Azoxybenzol³⁾. Kathodenflüssigkeit in der Tonzelle: 30 g Nitrobenzol in 10 g Natronlauge von 2,5% durch einen Rührer gut emulgiert, Temp. die der Umgebung, $D_K = 0,05$ —0,07 Amp/qcm, Stromzufuhr 20—21 Amp/Std., Anodenlösung schwach angesäuerte Natriumsulfatlösung. Materialausbeute an reiner Substanz 60%⁴⁾.

Azobenzol⁵⁾. Hohes, enges Becherglas, dessen oberes Drittel ganz frei bleibt und als Rückflußkühler wirkt. Kathodenlösung: 20 g Nitrobenzol und 5 g kristallisiertes Natriumacetat gelöst in 200 ccm 70prozentigen Alkohols; Temp. anfangs 20°, allmählich durch die Stromwärme bis zum Siedepunkt der Lösung steigend. D_K 0,06—0,09 Amp/qcm, Stromzufuhr 17,4 Amp/Std.; nach eingetretener Wasserstoffentwicklung noch 1—2 Amp/Std. mit verminderter Stromdichte. Anodenlösung: kalt gesättigte, chlorfreie Sodalösung. Stromausbeute über 80%, Materialausbeute (nach Oxydation von Hydrazobenzol durch einen Luftstrom) über 90%.

Hydrazobenzol⁶⁾. Apparat und Anodenlösung wie bei Azobenzol. Kathodenlösung: 14,8 g Azobenzol (bzw. aus 20 g Nitrobenzol zunächst hergestellt) und 5 g kristallisiertes Natriumacetat gelöst in 200 ccm 70prozentigem Alkohol. Temp. Siedepunkt der Lösung; D_K 0,01—0,03 Amp/qcm; Stromzufuhr 4,4 Amp/Std. Hierauf unter Erkaltenlassen des Elektrolyten nach 0,5 Amp/Std. mit ganz kleiner Stromdichte Stromausbeute über 80%, Materialausbeute über 90%.

e) Elektrolytische Reduktion schwer reduzierbarer Körper.

I. Allgemeines.

Als schwer reduzierbare Körper wurden bei den theoretischen Betrachtungen solche Stoffe genannt, welche nicht eigentlich als Oxydationsmittel und Depolarisatoren gelten können, und für deren Reduktion dem Wasserstoff durch Anwendung bestimmter Kathoden mit hoher Überspannung besondere Reduktionsenergie erteilt werden muß. Es handelt sich hierbei vor allem um Verbindungen, welche die CO -Gruppe enthalten. Wie groß in aromatischen Verbindungen der Unterschied der Reduzierbarkeit dieser und der im vorigen Abschnitt behandelten Nitrogruppe ist, zeigt die Tatsache, daß in nitrierten, aromatischen Ketonen, z. B. Nitrobenzophenon, an Nickel- oder Kupferkathoden die Nitrogruppe vollständig reduziert wird ohne die geringste gleichzeitige Veränderung der CO -Gruppe⁷⁾.

Die Kathodenmaterialien, an denen die elektrolytische Reduktion der Carbonylgruppe mit befriedigender Stromausbeute erreichbar ist, sind nach J. TAFEL

¹⁾ A. CHIESOTTI, Zeitschr. Elektroch. 7, 770 (1901).

²⁾ Mit Strom- und Materialausbeuten von 91—97% erhält man Toluidine, wenn man 20 g *p*- oder *p*-Nitrotoluol in 35 ccm Alkohol löst und in 300 ccm 5prozentiger Salzsäure bei etwa 40° emulgiert und im übrigen wie oben arbeitet.

³⁾ K. ELBS, Übungsbeispiele S. 77.

⁴⁾ Das Azoxybenzol löst etwas Nitrobenzol und entzieht es der Reduktion, es muß durch Wasserdampf abgeblasen werden.

⁵⁾ K. ELBS, Übungsbeispiele S. 78.

⁶⁾ Ebenda S. 83.

⁷⁾ K. ELBS und A. WOGGINZ, Zeitschr. Elektroch. 9, 428 (1903).

Blei, Quecksilber und Kadmium; Kathoden aus Quecksilber gestatten hohe Stromausbeuten (unter Umständen auch weitergehende Reduktion) als solche Blei, sind aber weniger bequem anzuwenden als diese¹⁾. Die Bleikathoden erfordern dazu zweckmäßig eine besondere Vorbereitung, welche ihnen eine gelockerte, etwas schwammige Oberfläche erteilt²⁾. Sie werden zu diesem Behufe — in Bleiche nach vorheriger, guter Zirkulation des Elektrolyten bezweckender Durchlöcherung — mit nassem Sande abgerieben, dann in 20prozentiger Schwefelsäure beidseitig mit 0,02 Amp/qcm $\frac{1}{2}$ Stunde lang oxydiert und so oberflächlich mit Bleisuperoxyd überzogen, dann mit kaltem Wasser gespült, einige Minuten in siedendes Wasser getaucht, mit kochendem Alkohol abgespült und schnell an Luft getrocknet. Auch die stets benutzten Bleianoden werden in dieser Weise vorbereitet, lediglich um Spuren fremder Metalle von ihrer Oberfläche zu entfernen, die ja wegen ihrer die Überspannung stark beeinträchtigenden Wirkung sorgfältig dem Elektrolyten fernzuhalten sind.

Die Reduktion der Ketone kann in drei verschiedenen Weisen vor sich gehen:

- (1) $2 >CO + 2H \rightarrow >C(OH) - C(OH)<$ Pinakonbildung;
- (2) $>CO + 2H \rightarrow >CH(OH)$ Bildung sekundärer Alkohole;
- (3) $>CO + 4H \rightarrow >CH_2 + H_2O$ Bildung von „Desoxy“-Körpern.

Die Vorgänge (1) und (2) treten bei der Reduktion von Ketonen meist nebeneinander auf. Vorgang (3) tritt namentlich bei Harnsäureabkömmlingen, Säureamiden und Säureimiden auf.

Die der elektrochemischen Reduktion zu unterwerfenden Körper unterliegen auch hier wieder rein chemischen Nebenvorgängen, Kondensationen und ähnlichen Veränderungen, z. B. wird Aceton zu Mesityloxyd und Phoron durch Alkali, weiße Pinakone zu Pinakolinen durch verdünnte Säuren verwandelt; es ist also mit hoher Stromkonzentration (vgl. S. 317) zu arbeiten. Für sehr schwer reduzierbare Körper empfiehlt die Theorie die Anwendung hoher Stromdichten, sofern dadurch auch sekundäre Vorgänge begünstigt werden (S. 318). Da ferner die Erfahrung gelehrt hat, daß die rein chemischen störenden Nebenvorgänge hier durch Temperatursteigerung mehr begünstigt werden als die elektrochemische Reduktion, so ist bei diesen Vorgängen im allgemeinen auf tunlichst tiefe Temperatur Wert zu legen.

II. Reduktion von Ketonen.⁴⁾

Die Reduktion der Ketone kann in alkalischer oder in saurer Lösung vorgenommen werden; als Lösungsmittel der Ketone dient, wenn Wasser nicht anreicht, verdünnter Alkohol, welchem entweder Natriumacetat oder Schwefelsäure oder Phosphorsäure in Mengen von einigen Prozenten zugefügt wird.

In alkalischer Lösung entstehen vorwiegend sekundäre Alkohole; bei aliphatischen Ketonen aber stören die Kondensationswirkungen des Alkalis so erheblich, daß die Darstellung sekundärer Alkohole auf diesem Wege sich nicht empfiehlt. Dagegen treten bei aromatischen Ketonen die Kondensationswirkungen zurück, und hier ist gerade die elektrolytische Reduktion in alkalischer Lösung ein ausgezeichnetes Mittel zur Gewinnung sekundärer Alkohole, der Benzhydrol

¹⁾ J. TAFEL u. K. SCHMITZ, Zeitschr. Elektroch. 8, 281 (1902).

²⁾ J. TAFEL, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2215 (1900). Vgl. auch J. TAFEL u. K. NAUMANN, Zeitschr. phys. Ch. 50, 717 (1905).

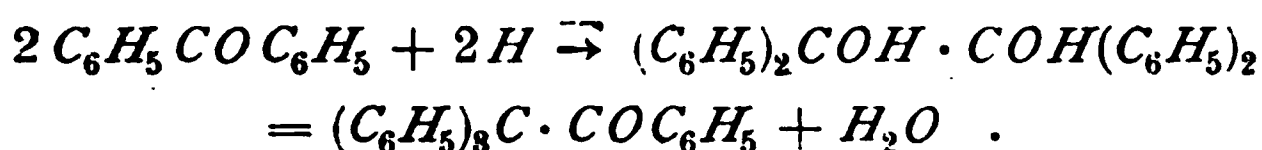
³⁾ Es kommt hierbei vielleicht auch in Betracht, daß die Überspannung des Wasserstoffs, welche bei höherer Temperatur noch nicht bekannt ist, bei gesteigerter Temperatur abnimmt, ganz wie diejenige des Sauerstoffs.

⁴⁾ K. ELBS u. K. BRAND, Zeitschr. Elektroch. 8, 783 (1902); E. MERCK, D. R. P. 1137 (1899). Vgl. auch H. KAUFFMANN, Zeitschr. Elektroch. 4, 461 (1897).

So z. B. gibt Benzophenon zu 30 g mit 6 g kristallisiertem Natriumacetat in 300 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser gelöst an einem Bleizylinder von 100 qcm Oberfläche mit 0,006 Amp/qcm nach Zufuhr von 10 Amp/Std. (statt theoretischen 8,9 Amp/Std.) Benzhydrol mit 90% Materialausbeute:



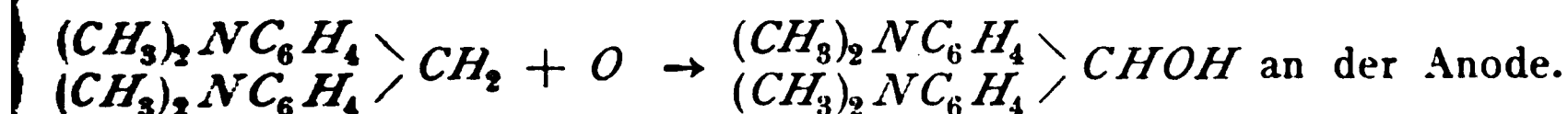
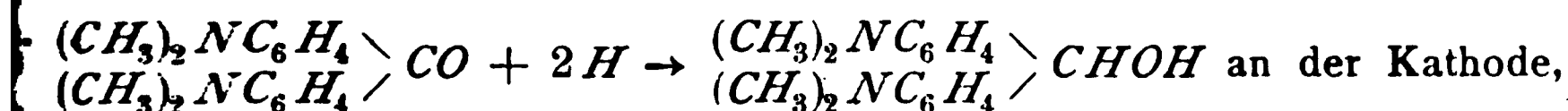
In saurer Lösung dagegen, in welcher die elektrolytische Reduktion auch die der rein chemischen Reduktion mit Zink und Eisessig widerstehenden aromatischen Ketone stark einwirkt, entstehen im allgemeinen Pinakone und sekundäre Alkohole nebeneinander. Die letzteren überwiegen bei den aliphatischen Ketonen, die ersteren aber gerade bei den aromatischen Körpern; die Pinakone sind hier aber auch oft besonders geneigt, die Umwandlung in Pinakole zu erleiden. So gibt Benzophenon in der Wärme und mit hoher Stromdichte Benzpinakolin:



Bleibt jedoch bei Anwendung kleiner Stromdichten die Konzentration, in der das Benzpinakon auftritt, an der Kathode nur klein, und hält man die Temperatur niedrig, so ist die Geschwindigkeit der Pinakolinbildung nur klein, und Strom bleibt Gelegenheit, das Pinakon zum Benzhydrol, ja sogar bis zum Phenylmethan $(C_6H_5)_2CH_2$ weiter zu reduzieren.

Für das gleiche Keton führt ein Übergang vom Blei zum Quecksilber als Elektrodenmaterial dahin, daß der sekundäre Alkohol dem Pinakon gegenüber überwiegt. So fanden ELBS und BRAND¹⁾, daß Aceton, zu 300 g in 300 ccm 40prozentiger Schwefelsäure gelöst, bei 0,005 Amp/qcm und bei 15–16° 120 g Isopropylalkohol und 60 g Pinakonhydrat gab, während nach TAFEL und SCHMITZ²⁾ 100 g Aceton in 40prozentiger Schwefelsäure zu 50 ccm gelöst bei 0,16 Amp/qcm an einer Quecksilberkathode bei 15° vollständig in Isopropylalkohol übergehen. Auch Kampfer, welcher selbst an Bleikathoden kaum reduziert wird, ist an Quecksilber mit befriedigendem Erfolge reduzierbar und gibt dabei wesentlich Borneol, einen sekundären Alkohol.

Nach F. ESCHERICH und M. MOEST³⁾ wird Tetramethyldiamidobenzophenon, welches schon an Platin und Kupferkathoden reduziert wird, aber hier viel Pinakon bildet, an Bleikathoden fast völlig in das Hydrol übergeführt. Da dieses übrigens auch aus Tetradimethyldiamidodiphenylmethan durch anodische Oxydation entsteht, bietet die gleichzeitige, natürlich ohne Diaphragma vorzunehmende Elektrolyse eines Moleküls des Ketons und des Kohlenwasserstoffs in verdünnter Schwefelsäure zwischen Bleielektroden ein sehr eigenartiges, gut durchführbares elektrochemisches Verfahren, das genannte Hydrol herzustellen:



III. Reduktion von Harnsäureabkömmlingen, Säureamiden oder -imiden.

Durch elektrolytische Reduktion in starker, wässriger Schwefelsäure und an Bleikathoden haben J. TAFEL und seine Mitarbeiter vor allem die Harnsäure und viele ihrer Abkömmlinge in interessante Produkte überzuführen vermocht.

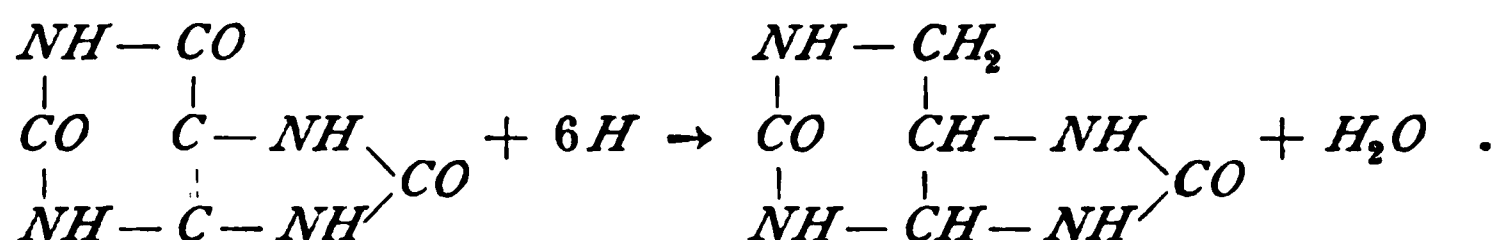
¹⁾ A. a. O.

²⁾ A. a. O.

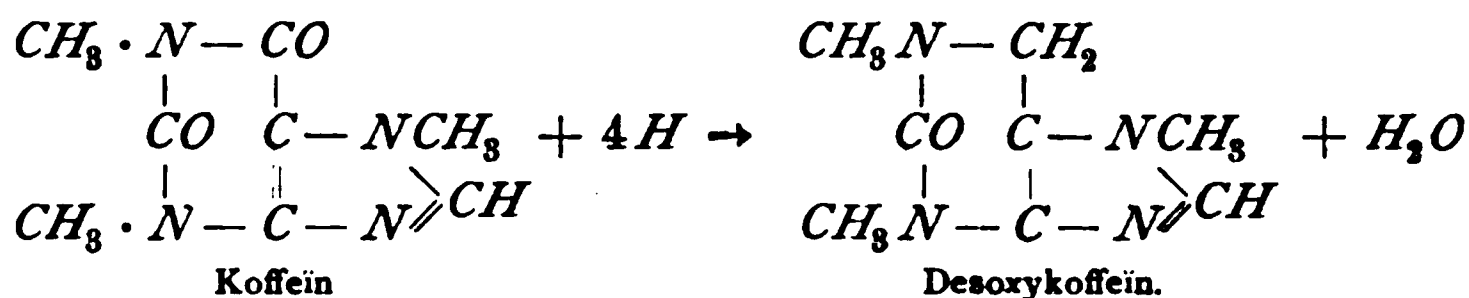
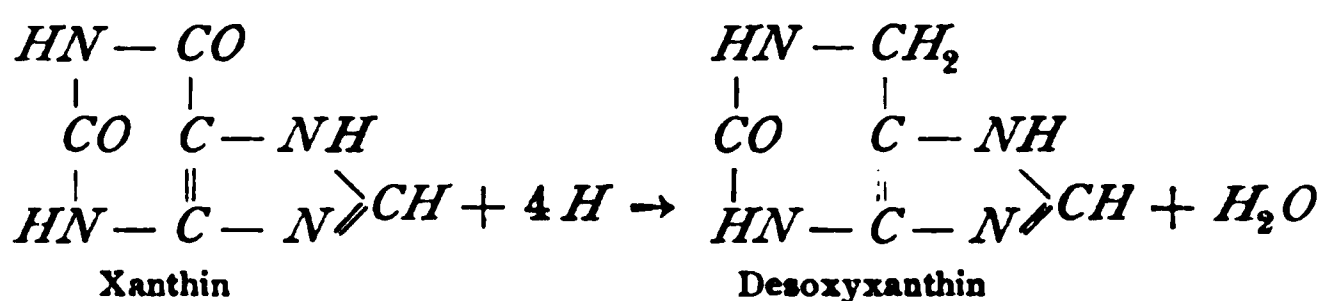
³⁾ Zeitschr. Elektroch. 8, 849 (1902).

Für die zu wählende Konzentration der Schwefelsäure ist dabei maßgebend, sie genügend hoch sein muß, um eine möglichst große Konzentration des reduzierenden Körpers zu erlauben, andererseits darf sie nicht allzu hoch sein, da in stärkerer Schwefelsäure die Gefahr steigt, daß das Ausgangsmaterial zersetzt wird.

Die Harnsäure, deren Reduktion auf rein chemischem Wege bisher nicht gelang, geht, in 75prozentiger Schwefelsäure gelöst und bei 5° bis 8° möglichst rasch reduziert, fast ausschließlich über in Puron¹⁾:

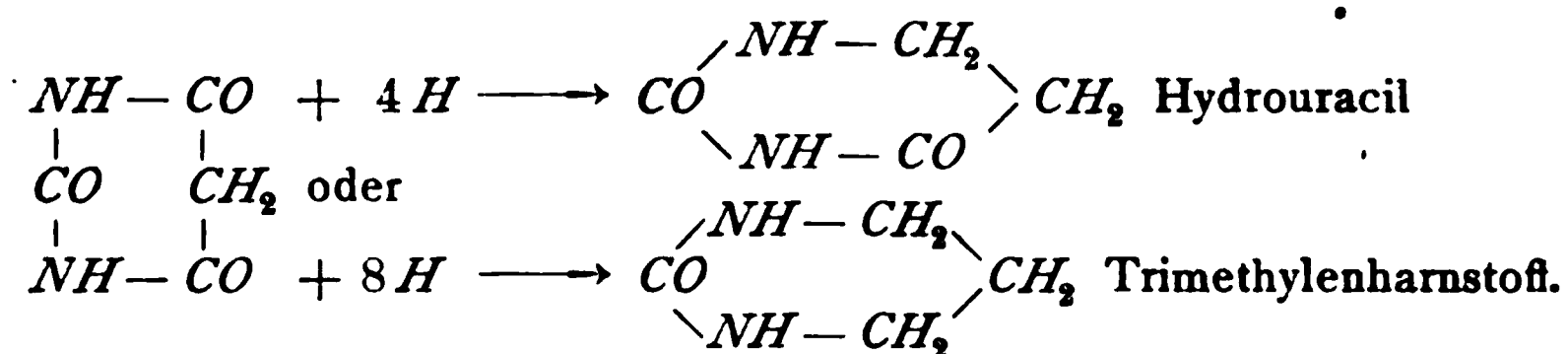


Beschränkt auf die Überführung einer CO- in eine CH₂-Gruppe, bleibt elektrolytische Reduktion des der Harnsäure nahestehenden Xanthins und Methylabkömmlinge, wie des Koffeins oder Theobromins; es entstehen also als einheitliche Reduktionsprodukte Desoxyverbindungen, welche in Mäßen ausbeuten von etwa 70% an reinem Produkt erhalten werden²⁾; z. B.:



Namentlich die Reduktion des Koffeins und des Theobromins geht leicht mit befriedigender Stromausbeute vonstatten, wenn man die Lösung des Körpers in 50prozentiger Schwefelsäure mit 0,02 bis 0,12 Amp/qcm bei etwa 20° mit einem Stromüberschuß von etwa 20% der theoretischen Strommenge reduziert.

Oxydationsprodukte der Harnsäure, Parabansäure, Alloxan und andere cyclische Ureide³⁾, werden ebenfalls ziemlich leicht elektrolytisch reduziert, wenn sie in 60 bis 70prozentiger Schwefelsäure gelöst sind. Diese Körper enthalten stets entweder unmittelbar miteinander verbundene oder nur durch ein mittelständiges C-Atom getrennte CO-Gruppen. Es entstehen bei der Reduktion stets mehrere Produkte, je nachdem nur eine oder beide CO-Gruppen reduziert werden. So gibt z. B. die Barbitursäure gleichzeitig:

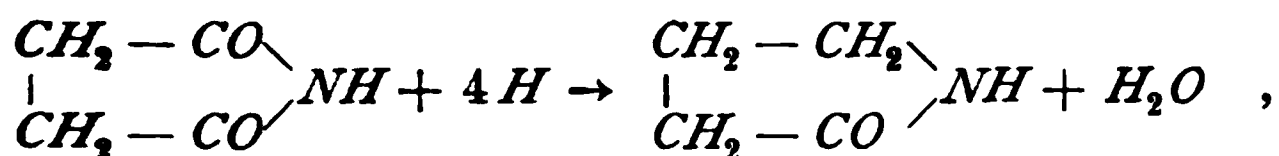


¹⁾ J. TAFEL, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 258 u. 279 (1901).

²⁾ J. TAFEL, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 75, 3194 (1899); J. TAFEL und A. WEINSCHENK, ebenda 33, 3369 (1900); J. TAFEL und B. ACH, ebenda 34, 1165 u. 1170 (1901).

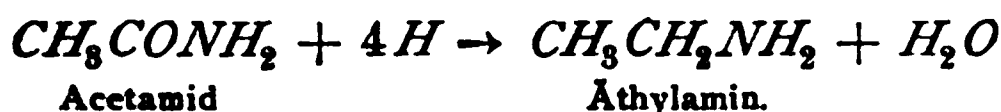
³⁾ J. TAFEL und A. WEINSCHENK, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3883 (1900); J. TAFEL und R. REINDL, ebenda 34, 3286 (1901).

In ganz ähnlicher Weise werden auch Säureimide¹⁾, welche in Schwefelsäure gelöst sind, elektrolytisch an Bleikathoden reduziert, jedoch wird hier ähnlich nur 1 CO in CH₂ verwandelt; so geht z. B. in 50prozentiger Schwefelsäure Succinimid in Pyrrolidon über:

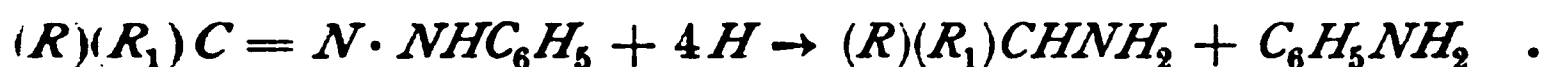


Es entstehen nur ganz untergeordnete Mengen von Pyrrolidin daneben.

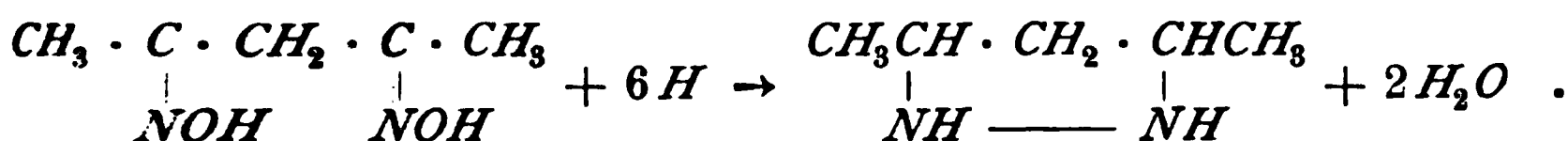
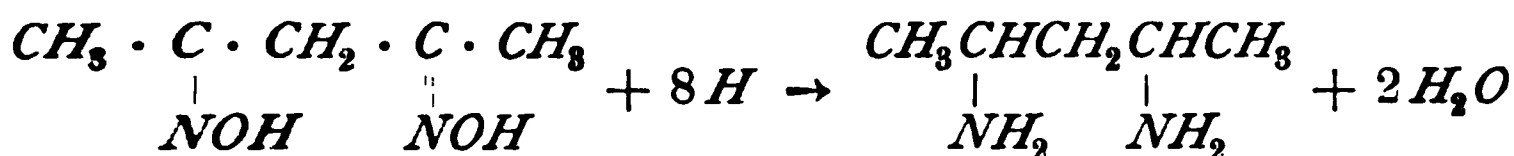
Ferner lassen sich durch dieses Reduktionsverfahren, freilich mit nur geringer Strom- und Materialausbeute, Amide zu den entsprechenden Aminen reduzieren²⁾:



Endlich werden auch Oxime und Hydrazone in 50prozentiger Schwefelsäure mit befriedigender Strom- und Materialausbeute an Bleikathoden zu Aminen reduziert³⁾:



Dioxime von β -Diketonen gehen in Diamine, ein Teil von ihnen aber auch in Pyrazolidine über⁴⁾, z. B.:



Namentlich die elektrolytische Reduktion der Oxime hat sich als ein sehr allgemein anwendbares, wertvolles Verfahren erwiesen. Es kann danach z. B. Acetoxim (CH_3)₂CNOH, zu 20% in 50prozentiger Schwefelsäure gelöst, mit 0,15 Amp/qcm und der Stromkonzentration 150 Ampere pro Liter bei 10 bis 20° propylamin (CH_3)₂CHNH₂ mit 66% Materialausbeute hergestellt werden.

f) Hydrierung ungesättigter Verbindungen.

Die Reduktion von Äthylenbindungen zu einfachen Kohlenstoffbindungen:



läßt sich elektrolytisch gut durchführen, und zwar an Quecksilberkathoden, an welchen Fumarsäure, Akonitsäure, Zimtsäure leicht in die entsprechenden gesättigten Säuren verwandelt werden⁵⁾. Die Einzelheiten dieser Vorgänge sind noch nicht näher bekannt gemacht.

¹⁾ J. TAFEL und M. STERN, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2224 (1900); J. TAFEL und K. ECKHARDT, ebenda 34, 3274 (1901).

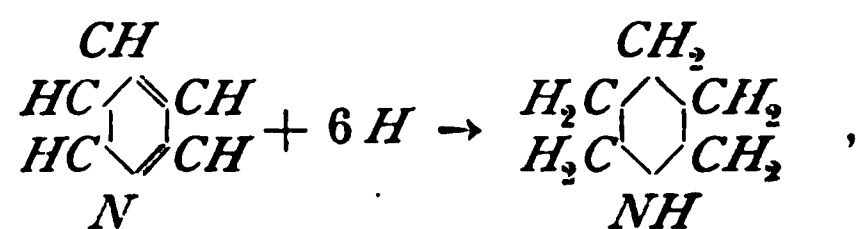
²⁾ TH. B. BAILLIE und J. TAFEL, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 68 (1899); s. auch die elektrolytische Reduktion von Strychnin, Brucin usf.: J. TAFEL, Lieb. Ann. 301, 291 (1898); 304, 24 (1898); J. TAFEL und R. NAUMANN, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3291 (1901).

³⁾ J. TAFEL und E. PFEFFERMANN, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1510 (1902).

⁴⁾ Dieselben, ebenda 36, 219 (1903).

⁵⁾ C. MARIE, Zeitschr. Elektroch. 9, 633 (1903).

Eine länger bekannte, ebenfalls erfolgreich durchführbare Reduktion des Pyridins zu Piperidin:



welche an einer Bleikathode in einer Lösung von 1 Teil Pyridin in 10prozentiger Schwefelsäure bei einer Stromdichte von 0,12 Amp/qcm n Anfangsstromausbeute erfolgt und zu fast quantitativer Materialausbeute

¹⁾ F. B. AHRENS, Zeitschr. Elektroch. 2, 577 (1895); vgl. auch: Derselbe, Ber. d. Ges. 30, 533 (1897) u. 31, 2272 (1898) u. E. MERCK, D. R. P. 90308 (1896), 10466 sowie J. TAFEL, Zeitschr. phys. Ch. 34, 220 (1900).

Kapitel 14.

Spezielle Elektrochemie der Halogene.

A) Allgemeine Theorie der anodischen Vorgänge bei der Elektrolyse der Halogenverbindungen.

Das Anodenpotential bei der Elektrolyse von Halogenverbindungen.

Neben dem Sauerstoff und Schwefel sind die Halogene Chlor, Brom und Jod als Anionen, deren Eigenpotentiale bekannt sind, deren elektrolytisches Verhalten wir also von einer genügend sicheren theoretischen Grundlage aus näher betrachten können. Den Halogenen sehr nahe steht das Fluor, dessen Eigenpotential aber nicht unmittelbar bestimmbar ist¹⁾; von ihm wird später die Rede sein.

Das Potential eines Halogens X ergab sich (S. 124) zu

$$b) \quad -\varepsilon_A = \frac{RT}{2F} \ln \frac{k c_{X_2}}{(c_{X'})^2}.$$

Die für die einzelnen Halogene bei 25° und in mit freiem Halogen gesättigter Lösung ermittelten Zahlenwerte seien hier noch einmal angeführt:

$Cl_2/n-HCl$	— 1,367 Volt;	$\frac{RT}{2F} \ln k = -1,390$ Volt.
$Br_2/n-KBr$	— 1,121 Volt;	= —1,098 Volt.
$I_2/n-KI$	— 0,56 Volt;	= —0,663 ²⁾ Volt.

Im folgenden sei als „Halogenpotential“ einer Halogenidlösung kurzweg stets das bei Sättigung mit dem freien Halogen entsprechende Potential bezeichnet. Sobald nun eine unangreifbare Elektrode, welche in eine die Ionen X' eines Halogens, sowie eine gewisse Menge des freien Halogens enthaltende Lösung taucht, über das Eigenpotential der Lösung hinaus anodisch polarisiert wird, erfolgt Stromdurchgang dadurch, daß der Vorgang



durch Verminderung von $c_{X'}$ und Vergrößerung von c_{X_2} die Verschiebung des elektrischen Gleichgewichts an der Elektrode wieder zu beseitigen strebt. Der Beginn der elektrolytischen Abscheidung eines Halogens wird also ebenso von $c_{X'}$ wie auch von c_{X_2} bestimmt.

Die Halogene sind nun in Wasser nicht unerheblich löslich, die Beträge von X_2 also erheblich veränderlich und im Zustande der Sättigung beträchtlich, und wie viel löst bei 25° 1 Liter Wasser

0,064	Mol $Cl_2 =$	4,538 g Chlor,
0,3125	Mol $Br_2 =$	33,979 g Brom,
0,001338	Mol $I_2 =$	0,341 g Jod.

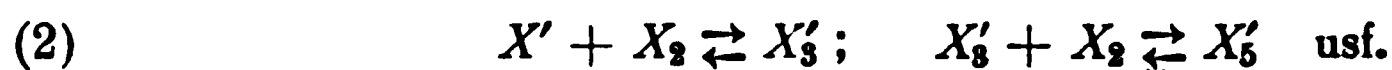
¹⁾ R. ABEGG und Cl. IMMERWAHR schätzen es um etwa 0,45 Volt negativer als das Chlorpotential; Zeitschr. phys. Ch. 32, 142 (1900).

²⁾ R. LUTHER und G. V. SAMMET (Zeitschr. Elektroch. 11, 294 [1905]) berechnen hierfür -0,628 Volt. (Anm. bei der Revision.)

Löst man stark elektrolytisch dissoziierten Molekeln, wie es die Halwasserstoffsäuren oder die Alkalihalogenide sind, in Wasser auf, so vermindert sich dessen Lösungsvermögen für nicht elektrolytisch dissoziierte Stoffe, und

nach dem Gesetz¹⁾: $y = \alpha e^{-kx}$, wo y die Löslichkeit in der wässrigen Lösung von der Konzentration x , α diejenige in reinem Wasser, e die Basis der natürlichen Logarithmen und k eine Konstante ist. Der Wert $\frac{y}{\alpha}$ beträgt für $1/1$ -male Alkalihalogenidlösungen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 0,8.²⁾

Zu dieser die Löslichkeit der Halogene vermindernenden physikalischen Verminderung der Halogenide kommt aber noch eine löslichkeitssteigernde chemische Wirkung derselben. Die Halogenionen haben nämlich die Fähigkeit, freie Halogenide zu binden und damit in die Gleichgewichte



zu treten. Die Neigung hierzu ist beim Chlor so gering, daß sie höchstens in sehr konzentrierten Cl' -Lösungen ein wenig hervortritt³⁾, beim Brom und Jod aber so stark, daß diese Halogene bei 25° z. B. von je 1 Liter ihrer $1/1$ -normale Kaliumhalogenidlösungen in folgenden Mengen aufgenommen werden:

$n\text{-}KBr$ löst 1,354 Mol = 108,25 g Brom⁴⁾

$n\text{-}KJ$ löst 0,055 Mol = 14,025 g Jod⁵⁾,

d. h. an Jod löst sich 41 mal soviel als in reinem Wasser, an Brom 3,2 mal soviel (und zwar, wie man sieht, mehr als nötig wäre, um alles KBr in KBr_3 zu wandeln; das in reinem Wasser so leicht lösliche Brom gibt also auch reichlich KBr_3). Vom Brom zum Chlor wird offenbar eine weitere Abnahme der Löslichkeitsverminderung eintreten: hier überwiegt stets die Löslichkeitsverminderung durch die gelösten Halogenide; es löst sich mit steigender Konzentration Chloridlösung immer weniger.

Für das Potential der Halogene sind nun nur diejenigen Anteile von X_2 bestimmend, welche im freien Zustande vorhanden sind, welche also mit X'_3 sich im Gleichgewicht befinden.

Polarisiert man eine in eine Halogenidlösung von der Konzentration c_{X_2} tauchende unangreifbare Elektrode anodisch auf ein Potential $-\epsilon_1$, welches etwas positiver als das Halogenpotential ist, so kann Stromdurchgang und elektrolytische Halogenabscheidung stattfinden, solange als die Konzentration des freien Halogens c_{X_2} an der Anode noch kleiner ist als der Gleichung

$$-\epsilon_1 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{k c_{X_2}}{(c_{1X'})^2}$$

entspricht. Die Strommenge, welche bei gegebener Entfernung von ϵ_1 vom Halogenpotential in ein bestimmtes Volumen einer z. B. $1/1$ - n -Halogenidlösung treten kann, bis c_{X_2} erreicht ist, ist eine um so größere, je mehr von anodisch frei gemachten Halogen vom Elektrolyten immer wieder gebunden wird; sie ist also bei Brom und Jod viel größer als bei Chlor. Wird auf irgend welche Weise das frei gemachte Halogen im Elektrolyten immer wieder entfernt, so

¹⁾ J. SETSCHENOW, Zeitschr. phys. Ch. 4, 117 (1889).

²⁾ P. STEINER, Wiedem. Ann. 52, 275 (1894); V. GORDON, Zeitschr. phys. Ch. 18, 1 (1894); W. ROTH, ebenda 24, 114 (1897); L. BRAUN, ebenda 33, 721 (1900); W. H. MAC LAUCHLIN, ebenda 44, 600 (1903); W. KNOPP, ebenda 48, 97 (1904).

³⁾ BERTHELOT, Compt. rend. 91, 191. Vgl. auch A. JAKOWKIN, Zeitschr. phys. Ch. 21, 281 (1894).

⁴⁾ F. BOERICKE, Zeitschr. Elektroch. 11, 61 (1905).

⁵⁾ A. NOYES und J. SEIDENSTICKER, Zeitschr. phys. Ch. 27, 357 (1898).

an der Anode eine konstante Konzentration des freien Halogens herrscht, so ist bei gegebener Entfernung von ε_1 vom Halogenpotential die eine Elektrode polarisierende Stromstärke um so größer sein, der Strom in der Zeiteinheit um so viel Halogen abscheiden müssen, je weniger davon der Elektrolyt in freier Gestalt an der Elektrode bestehen läßt. Es wird also in dem gedachten Falle Br_2' durch Bildung von Br_2 bzw. J_2 auf die Abscheidung von Brom und Jod polarisierend wirken, während Cl_2' eine solche Wirkung nicht hat. Deshalb z. B. schon unter dem Brompotential eine beträchtliche Stromstärke durch eine in eine Bromidlösung tauchende Anode hindurchgehen, während die Elektrode einer Chloridlösung unterhalb des Chlorpotentials nur mit sehr kleiner Stromstärke möglich ist. Da ferner im Gleichgewicht $X' + X_2 \rightleftharpoons X_3'$ nach dem Massenwirkungsgesetz $\frac{c_{X_3'}}{c_{X'}} = K \cdot c_{X_2}$ ist, d. h. zur Erzeugung einer bestimmten Konzen-

tration des freien Halogens c_{X_2} an der Anode ein um so höherer Wert von c_{X_3}' , eine um so reichlichere Halogenabscheidung erforderlich ist, je größer $c_{X'}$ ist, folgt, daß mit steigender Konzentration die depolarisierende Wirkung einer Bromid- oder Jodidlösung auf die Brom- oder Jodabscheidung zunehmen muß. Die hier gemachte Voraussetzung, daß das von der Anode in den Elektrolyten fliegende Halogen hier immer wieder beseitigt wird, ist, wie wir noch sehen werden, praktisch erfüllt bei der Elektrolyse neutraler Alkalihalogenidlösungen ohne Diaphragma, und die obigen theoretischen Forderungen haben hierbei schon manche Bestätigungen erfahren.

Ist unter solchen Umständen, z. B. bei der Elektrolyse einer neutralen Bromidlösung, der Stromdurchgang schon beträchtlich, wenn das Anodenpotential noch unter dem Halogenpotential liegt, so bringt eine Steigerung der anodischen Stromdichte ein Anwachsen des Anodenpotentials hervor, und dieses übersteigt schließlich das Halogenpotential, ohne daß dieser Punkt in der Stromspannungskurve ein irgendwie ausgezeichneter wäre, da weder ein neuer Vorgang beginnt, noch ein bisheriger in stark gesteigertem Umfange einsetzt.

Wird dagegen das freie Halogen bei einem konstanten und etwas unter dem Halogenpotential gehaltenen Anodenpotential im Elektrolyten nicht fortwährend in dem Maße beseitigt, wie es entsteht, so erlangt es schließlich unter immer weiter vermindelter Stromstärke die dem Anodenpotential entsprechende Konzentration im ganzen Elektrolyten. Besteht nun keine Möglichkeit für das Halogen, aus der Lösung zu verschwinden, so hört jetzt aller Stromdurchgang auf. Ein weiterer kann nur dann und so weit stattfinden, als irgend ein physikalischer oder chemischer Vorgang die Konzentration des freien Halogens wieder vermindert, also in Gestalt eines Reststromes. Gibt man aber dem Anodenpotential einen bestimmten Wert über dem Halogenpotential, so wird, solange die Verminderung der Halogenionen durch die Elektrolyse noch keine beträchtliche ist, der Stromdurchgang mit unveränderter Stärke erfolgen, da alles nach der Sättigung des Elektrolyten noch weiter abgeschiedene Halogen diesen von selbst verlassen muß. Wie es, daß es wie das Chlor in die Atmosphäre entweicht, sei es, daß es wie das Jod aus der Lösung sich niederschlägt. Im Falle, daß der Strom dauernd die Menge des freien Halogens vermehrt, bezeichnet also das Halogenpotential, ähnlich wie das Metallpotential bei der elektrolytischen Metallabscheidung, dasjenige Anodenpotential, welches überschritten werden muß, damit dauernder Stromdurchgang erfolgen kann. Es bezeichnet aber hier, wegen der Veränderlichkeit von c_{X_2} , wie man sieht, nicht etwa ein Anodenpotential, bei welchem die Halogenabscheidung eben erst möglich würde.

Alle diese Überlegungen gründen sich auf die Voraussetzung, daß ein durch anodische Polarisierung an einer Halogenelektrode gestörtes elektrisches Gleichgewicht durch Halogenabscheidung ungehindert sich wieder herzustellen sucht, daß also die Halogenabscheidung vollkommen umkehrbar erfolgt.

Diese Voraussetzung trifft nun aber, wie E. MÜLLER¹⁾ gezeigt hat, nur für das Jod, für Chlor und Brom aber nur an platinierter Anode zu; an Platin dagegen treten der Chlor- und Bromabscheidung ganz ähnliche Hindernisse in den Weg, wie wir sie oben für die elektrolytische Entwicklung von Wasser und Sauerstoff an diesem Metalle kennen lernten.

solchen Anoden in die Erscheinung tretenden Verzögerungen in der Abscheidung von Chlor und Brom äußern sich in folgendenmaßen: Gibt man z. B. in $\frac{1}{10}$ -n-KBr-Lösung eine Platinanode ein nur wenig über dem Brompotential in eine Lösung liegendes Potential²⁾, so findet im ersten Anfang ein sehr reichlicher Stromdurchgang statt, dieser aber nimmt mit der Zeit und zwar auch bei lebhaftester Bewegung des Elektrolyten

bei tunlichstem Anodenpotential rasch von Verarmung der Anode — in kurzer Zeit schon sehr stark — ab und nähert sich allmählich der Kurve in Fig. 79 einem schließlich sehr niedrigen Wert. Die Schnelligkeit, mit welcher dieser Endwert erreicht wird,

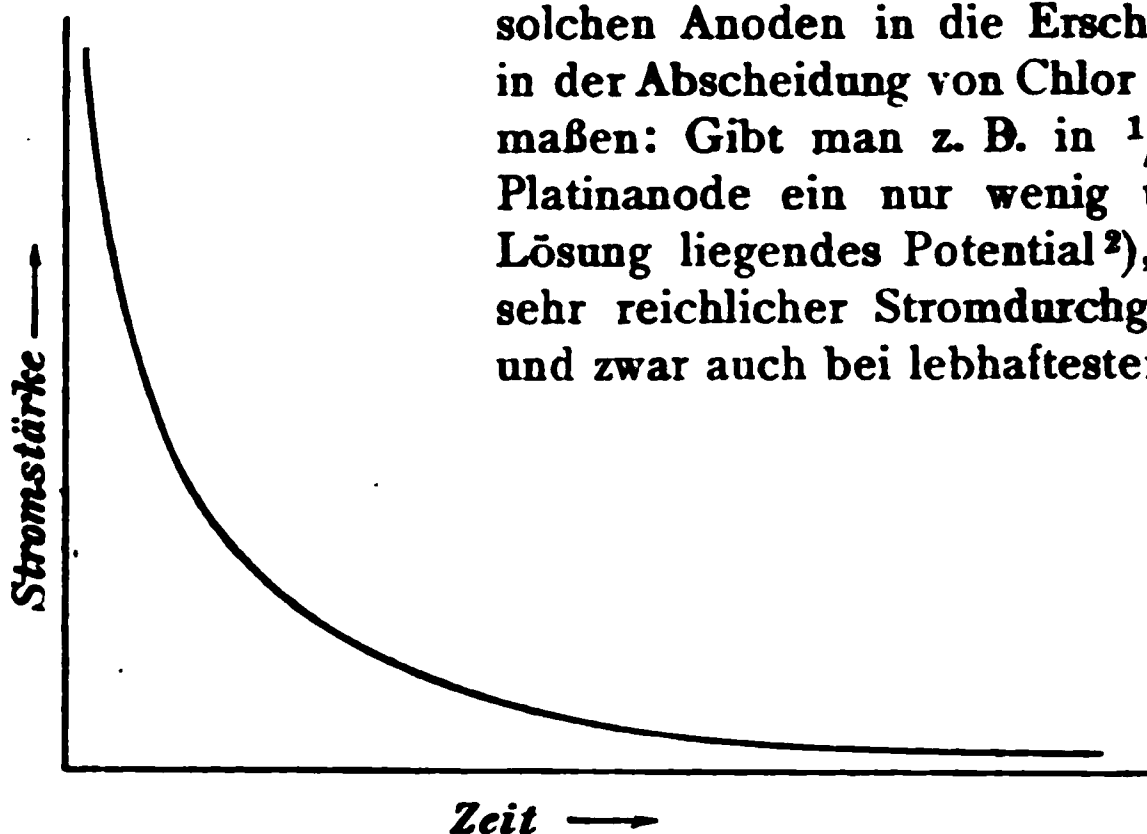


Fig. 79.

wird, ist um so größer, je weiter das anfängliche Anodenpotential über dem Halogenpotential liegt; sie ist beim Brom, anscheinend auch beim Chlor, in konzentrierter Halogenidlösung und in Gegenwart freier Halogenwasserstoffs am stärksten mindert. Wird nun eine glatte Platinelektrode, welche in eine Chlor- oder Bromidlösung taucht, allmählich immer stärker anodisch polarisiert, so tritt

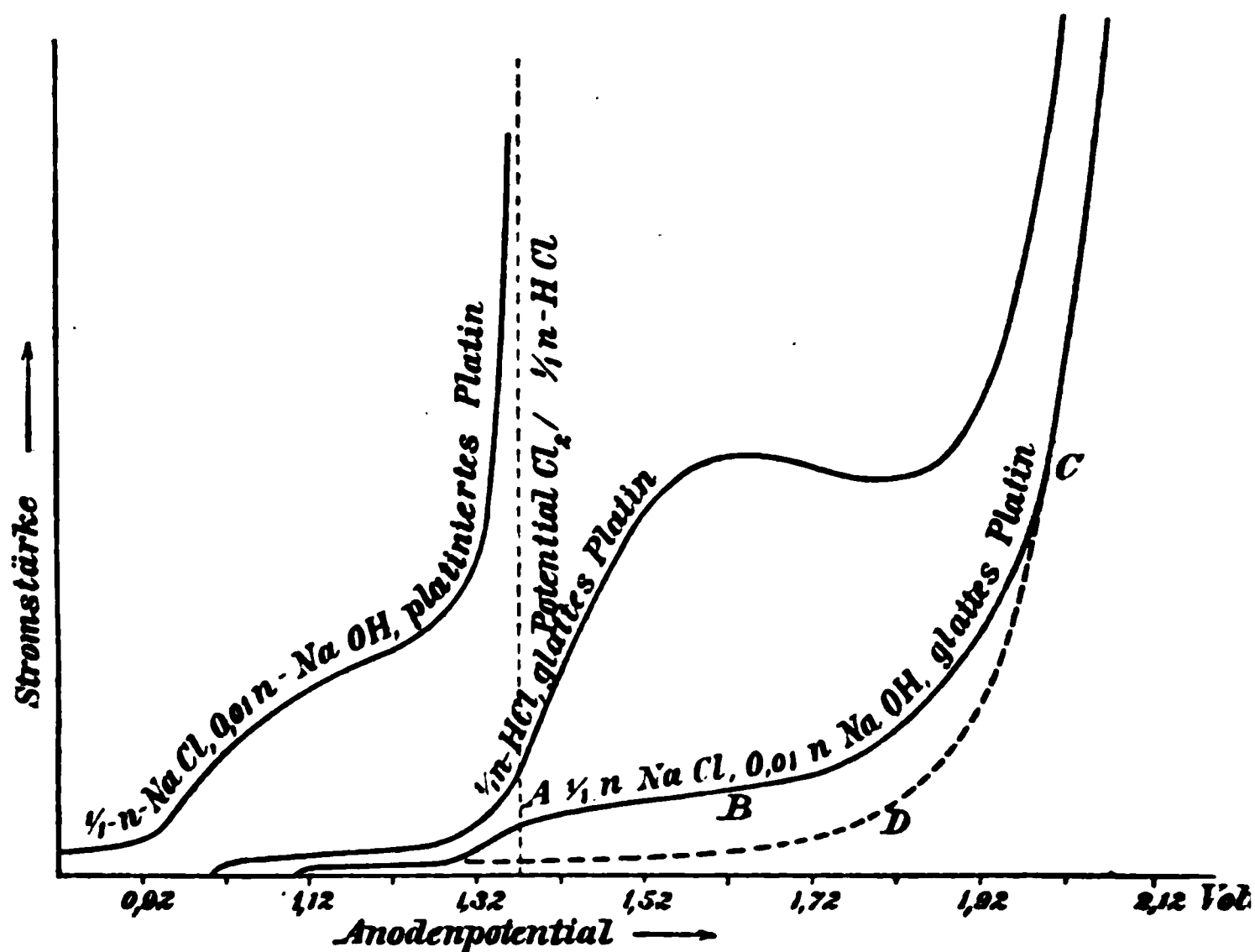


Fig. 80.

wenig unter dem Halogenpotential, der Theorie entsprechend, deutlich zu sehen ist. Die Stromstärke mit der Polarisierung zunehmender Stromdurchgang statt. Bald ab

¹⁾ Zeitschr. Elektroch., 6, 577 (1900); 8, 426 (1902); 11, 71 (1905).

²⁾ F. BOERICKE, Zeitschr. Elektroch. 10, 75 u. ff. (1905).

immer mehr die Neigung der Stromstärke, bei gegebenem Potential sich mindern, bemerkbar: anstatt daß die Stromspannungskurve, wie z. B. bei Abscheidungen (vgl. Fig. 58), mit steigender Polarisierung immer steiler an- beginnt sie, ihren Anstieg zu verlangsamen und biegt in einen mehr oder weniger wagerecht verlaufenden, je nach Umständen auch ein wenig abfallenden Verlauf über. Erst wenn das Spannungsgefälle zwischen Elektrode und Elektrolyt groß geworden ist, um auch trotz der während des Stromdurchganges der Halogenbildung entgeg tretenden Hindernisse diese mit größerer Geschwindigkeit betreiben zu können, biegt die Stromspannungskurve wieder nach oben um und verläuft in raschem Anstieg, gleichsam als sei jetzt erst eine erhebliche Entladung der Halogenionen möglich geworden. Der Verlauf der Stromspannungskurven $\frac{1}{2}$ -normaler Halogenidlösungen ist in den Fig. 80 und 81 dargestellt; Fig. 80 zeigt, daß die Chlorentladung am glatten Platin in Chlornatriumlösung eine schnellere Abgangsgeschwindigkeit erfährt, als in Salzsäure, daß diese aber in beiden Fällen so stark ist, daß erst eine um etwa 0,2 Volt das Chlorpotential überschreitende anodische Polarisierung einen lebhaften Stromdurchgang herbeiführt. An platinierter Anode dagegen verläuft die Stromspannungskurve ohne merkliche Ausbiegung und das Anodenpotential bleibt nahe unter dem Chlorpotential. In Bromidlösung (Fig. 81) verlangen die verschiedenen Einflüsse, welche der Anode eintreten, zur dauernden Überwindung nur eine „Überspannung“ von 0,2 bis 0,3 Volt,

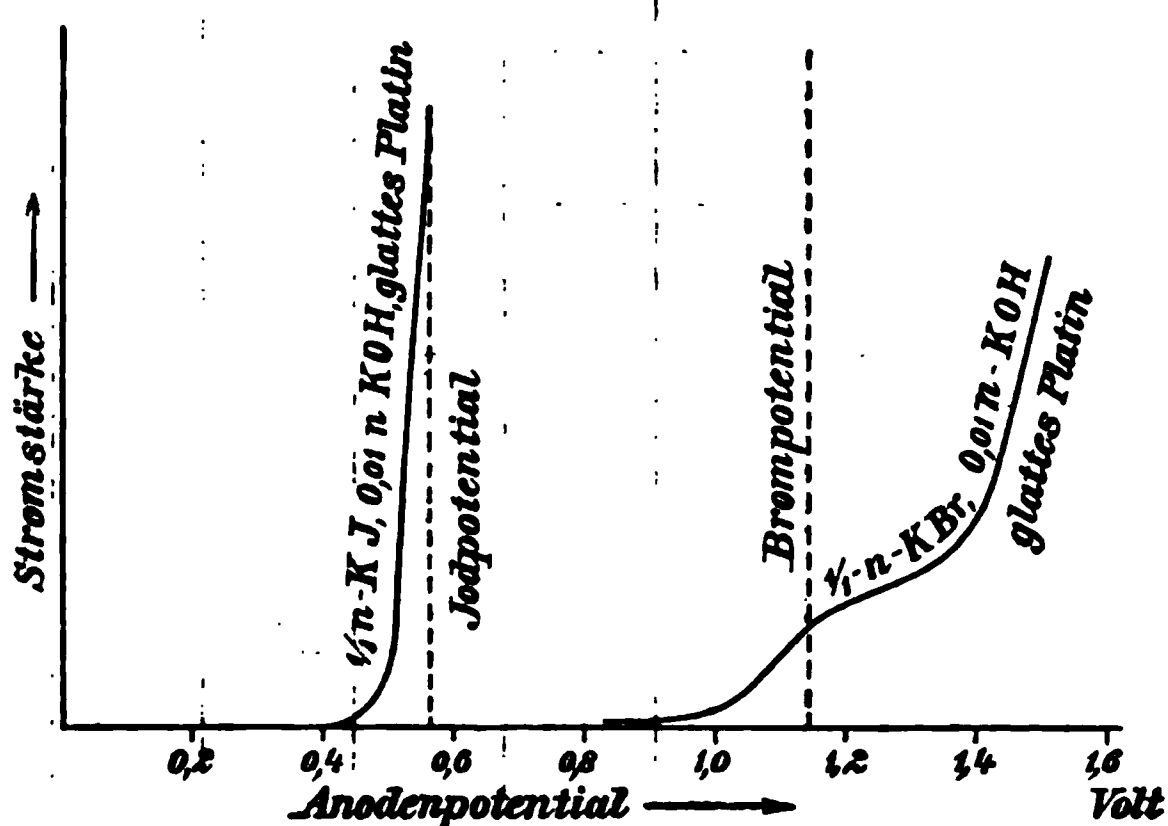


Fig. 81.

in Jodidlösungen tritt, wie man sieht, keine merkliche Hemmung der Jodabgabe entgegen, hier verläuft die Stromspannungskurve auch an glatter Anode in sehr erheblichem Maße noch unter dem Jodpotential, wie es für vollkommen reversible Jodentladung oben theoretisch gefordert wurde.

Die Tatsache, daß bei konstantem Anodenpotential die anfängliche Stromstärke mit der Zeit eine erhebliche Verminderung erleidet, hat zur Folge, daß zur Erzielung einer konstanten Stromstärke an glatten Platinanoden in Chlorid- und Bromidlösungen ein allmählich ansteigendes Potential herrschen muß, welches mit der Zeit einen konstanten Endwert erreicht. Dieser Endwert liegt in Chloridlösungen mindestens 0,6 Volt, in Bromidlösungen 0,2 bis 0,3 Volt über den nach den betreffenden Halogenpotentialen zu erwartenden Werten; mit steigender Stromstärke vergrößert sich der Abstand. Am platinieren Platin dagegen findet ein solcher Potentialanstieg nicht statt, hier bleibt bei der Chloridelektrolyse das Anodenpotential konstant, für Bromidlösungen sinkt es sogar ein wenig aus späteren (S. 355) noch zu erörternden Gründen. Für Jodidlösungen hingegen findet auch an glatter Platinanode kein wesentlicher Potentialanstieg statt, und zwischen glatten und platinieren Platinanoden herrscht kein größerer Potentialunterschied, als ihn die an ersteren stärkere Verarmung des J' im Gefolge hat. In Fig. 82 stellen die Kurven für die Elektrolyse von $NaCl$ - bzw. KJ -Lösungen den zeitlichen Verlauf der bei konstanter Stromstärke gemessenen Klemmenspannung zwischen platinierter Kathode und glatter bzw. platinierter Anode dar; da das Kathodenpotential und die Stromstärke konstant sind, sind die Kurven denen parallel, welche den zeitlichen Verlauf

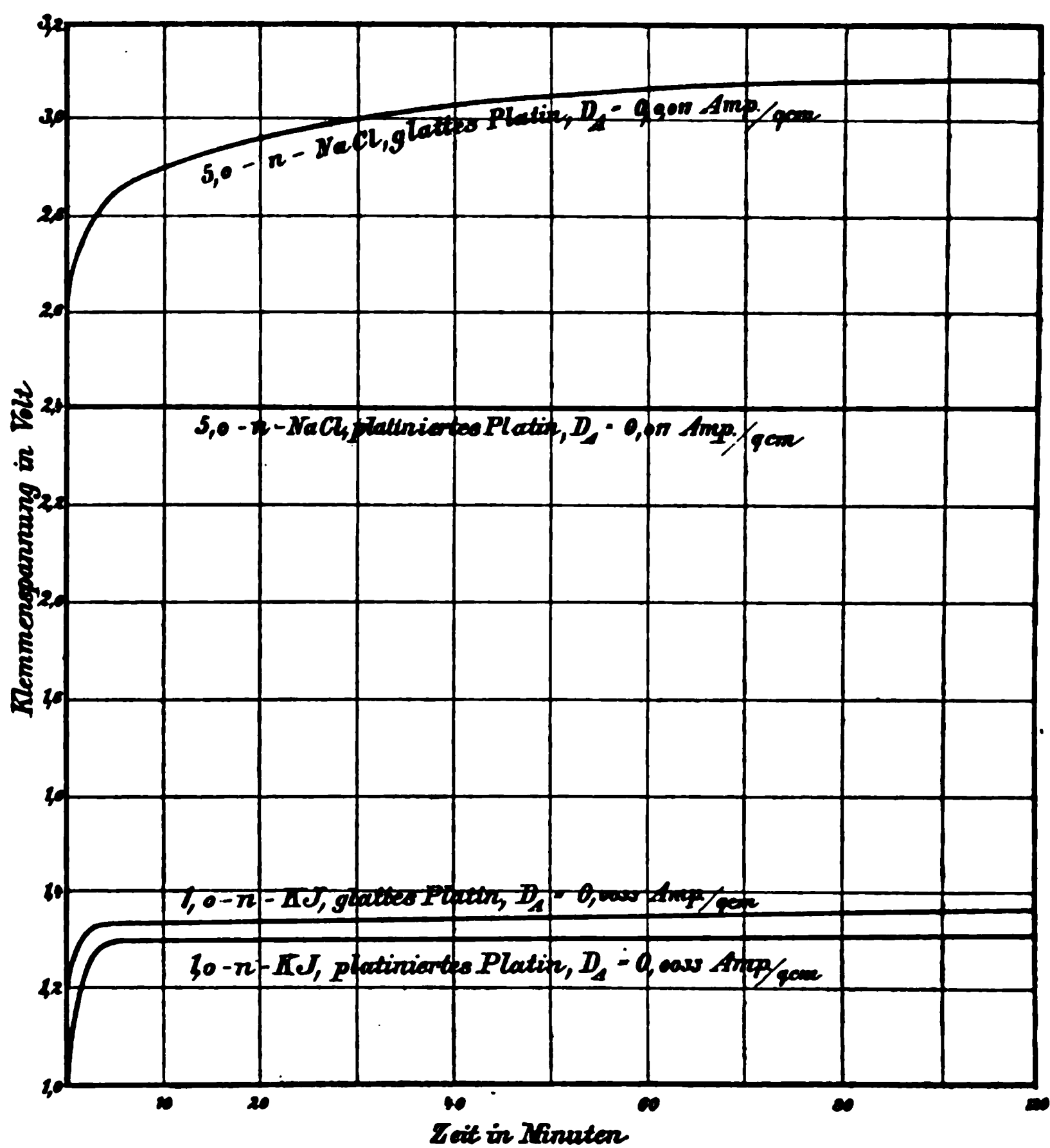


Fig. 82.

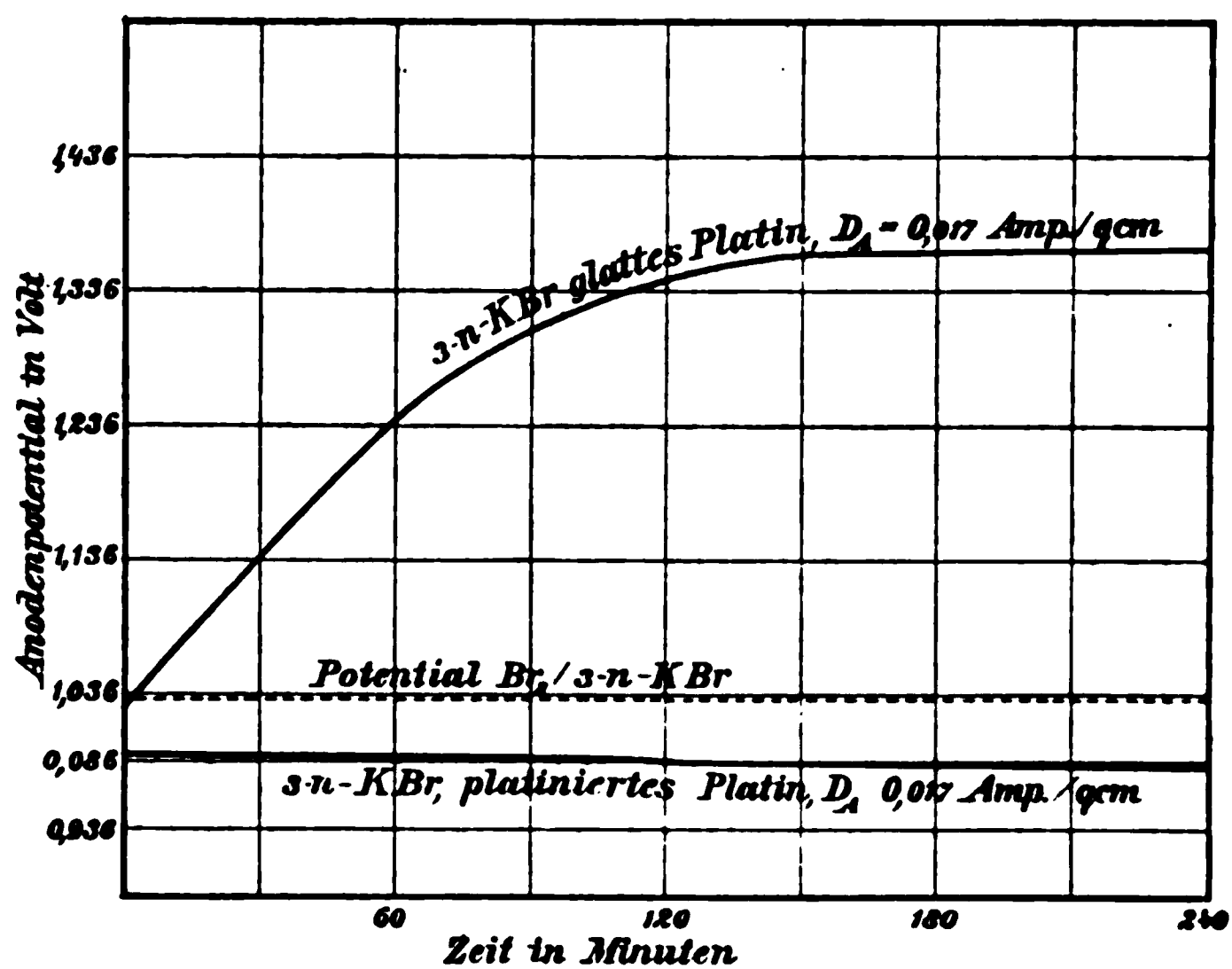


Fig. 83.

odenpotentials angeben würden. Die Kurven in Fig. 83 zeigen unmittelbar den Verlauf des Anodenpotentials bei der Bromidelektrolyse.

Ein Vergleich dieser Figuren mit Fig. 61 zeigt auf das deutlichste die große Übereinstimmung der elektrolytischen Chlor- und Bromabscheidung mit der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung. Ebensowenig wie man für diese bezweifelt, daß es sich um denselben Vorgang der Entladung von Wasserstoffionen handelt, so kann man auch für Chlorid- und Bromidelektrolyse an glatten und platinieren den gleichen Vorgang der Halogenentladung annehmen. Dies findet darin Bestätigung, daß der Verlauf der Chlorid- bzw. der der Bromidelektrolyse keinen wesentlichen Unterschied aufweist, ob man ihn an der einen oder der anderen dieser beiden Elektrodenarten sich vollziehen läßt. Den Grund für die Unterschiede an glattem Platin selbst geschaffenen Verzögerungen in der Chlor- und Bromabscheidung wird man analog den ähnlichen Erscheinungen bei der elektrolytischen Wasserzersetzung (vgl. oben S. 187) wohl in dem Auftreten adsorbierter Gashäute von Chlor und Brom auf glatten Platinanoden suchen. Daß der horizontale Teil der Stromspannungskurven (Fig. 80) bei der Chloridelektrolyse tatsächlich das Eintreten eines veränderten Elektrodenzustandes anzeigt, haben BRISLEE¹⁾ dadurch bewiesen, daß, nachdem man unter Steigerung der Stromspannung etwa den Punkt *C* der Kurve überschritten hatte, eine Wiederumkehrung des Anodenpotentials nicht wieder zurück auf den Kurventeil *ABC*, sondern vielmehr auf die Kurve *CD* führt. Diese gibt die Stromstärken an, die nach Erreichung des Endzustandes der Anode den über dem Chlorpotential liegenden Anodenpotentialen entsprechen.

Wegen der Annahme adsorbierter Schichten von Chlorgas oder von Bromdampf auf glatten Platinanoden erscheint auch verständlich, weshalb an solchen bei der Elektrolyse keine Steigerung des Potentials eintritt; der Dampfdruck des Jods ist offenbar zu gering, um eine merkliche adsorbierte Gashülle auf der Anode aufzubauen²⁾.

Die bei der Elektrolyse irgend welcher Halogenidlösungen herrschenden Anodenpotentiale liegen nach diesen Erfahrungen niemals um erhebliche Beträge über den Werten, welche zur Abscheidung der freien Halogene der Theorie nach erforderlich sind, vielmehr oft sehr beträchtlich über diesen Werten. Es kann also kein Zweifel darüber bestehen, daß der primäre Vorgang bei der Bromidelektrolyse stets die Abscheidung der freien Halogene ist, eine Folgerung, die wie wir noch sehen werden, keineswegs so selbstverständlich ist, als man leicht glauben könnte.

2. Die chemische Wechselwirkung der Halogene mit Alkalien.

Bei der Elektrolyse von wässrigen Halogenidlösungen kommen außer den Halogenionen als Anionen auch immer Hydroxylionen in Frage. Im Wasser sind diese vorhanden und spielen für die Abscheidung der Halogene eine ähnliche Rolle wie die Wasserstoffionen bei der Metallabscheidung. Ferner tritt OH' , im Falle z. B. die Lösung eines Alkalihalogenids elektrolysiert wird, von der Kathode in den Elektrolyten, während von der Anode her ihm freies Halogen zuzuführt wird, oder man kann auch von vornherein freies Alkali dem Elektrolyten zugesetzen. Stets ist dann die Gelegenheit zur chemischen Wechselwirkung von freiem Halogen mit Hydroxylionen gegeben, und die dabei entstehenden Hypo-

¹⁾ Zeitschr. phys. Ch. 45, 226 (1903).

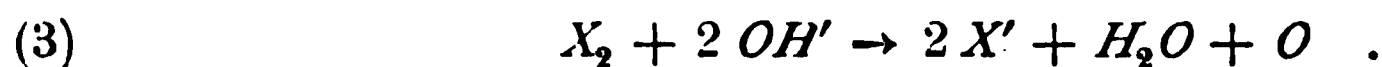
²⁾ Bei Chlorid- oder Bromidlösungen findet der Potentialanstieg an glattem Platin stets unter der oder geringerer Sauerstoffentwicklung statt; vielleicht auch ist diese wesentlich für das Entstehen der Gashäute.

halogenite MOX oder Halogenate MO_3X können als Produkte der Halogenelektrolyse erscheinen.

Solange man nun auch in der Chemie die Einwirkung der Halogene auf Alkalien kennt und verwendet, so war man doch bis vor kurzem über den Mechanismus dieser Einwirkung sehr wenig im klaren. Das dringende Bedürfnis nach eingehenderem Kenntnis dieses Gebietes ist gerade durch die Untersuchungen über die Vorgänge bei der Halogenidelektrolyse geweckt worden. Für das Verständnis derselben ist ein eingehenderer Einblick in die chemischen Vorgänge bei der Einwirkung der Halogene auf Alkalien unerlässlich.

a) Die Entstehung der Hypohalogenite.

Wirkt ein freies Halogen auf Hydroxylionen ein, so besteht der dann abspielende chemische Vorgang darin, daß das freie Halogen Ionen in Lösung entsendet, während in der Hydroxylionen unter Verlust ihrer Ladung verschwinden. Ein solcher Vorgang ist analog dem der Einwirkung etwa. Zink auf Kupfersalzlösungen. Nach Analogie könnte man erwarten, daß der Vorgang im Sinne der Gleichung verlief:

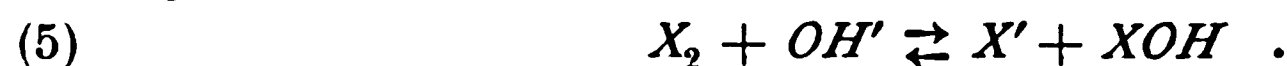


Dies trifft aber nur beim Fluor zu, welches, in Wasser geleitet, also schon bei dessen geringer Hydroxylkonzentration, sehr lebhaft in Fluorion übergeht und dabei stark ozonhaltigen Sauerstoff entwickelt. Darauf beruht es, daß man das Potential des Fluors gegen wässrige Fluoridlösungen nicht feststellen kann, so daß bisher keine Sauerstoffverbindungen des Fluors hergestellt werden konnten.

Bei Chlor, Brom und Jod aber verläuft die Einwirkung auf Hydroxylionen etwas anders. Hierbei betätigt sich wieder die von W. OSTWALD zuerst ausgesprochene, oben (S. 203) schon erwähnte Gesetzmäßigkeit vom nächstliegenden Zustande. Wenn ein chemischer Vorgang von selbst verläuft, was ja nur dann eintritt, wenn das reagierende System dabei freie Energie verliert, so geschieht dies nach dieser Gesetzmäßigkeit häufig in der Weise, daß der Verlust an freier Energie möglichst klein ist, das Reaktionsprodukt die an freier Energie der Ausgangssystem möglichst naheliegende Reaktionsstufe ist. Im vorliegenden Falle erfolgt dies derart, daß aus der Halogenmolekel nur ein Atom in den Ionenzustand übergeht, das andere aber mit dem seiner Ladung verlustigen OH' einer Molekel unterhalogeniger Säure zusammentritt:



Die unterhalogenigen Säuren sind nun starke Oxydationsmittel und als solche elektromotorisch wirksam. Steigert sich ihre Konzentration, so wird ihr Potential immer negativer und wird schließlich gleich demjenigen, mit welchem das Halogen in den Ionenzustand übergeht, und welches mit dem Verschwinden des Halogens und dem Entstehen von Halogenionen immer weniger negativ wird. Im Zustande der Gleichheit der beiderseitigen Potentiale ist der Vorgang beendet: Die Einwirkung von Chlor, Brom und Jod auf Alkalien führt also zunächst zu dem Gleichgewicht:



In diesem muß nach dem Massenwirkungsgesetz sein:

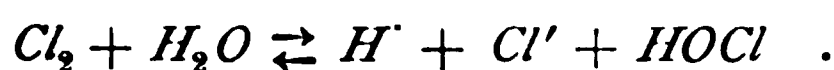
$$(\beta) \quad \frac{c_{X_2} \cdot c_{OH'}}{c_{XOH} \cdot c_{X'}} = K \quad .$$

Der Wert von K ist bisher nur für das Chlor genau ermittelt¹⁾, und betri

¹⁾ A. JAKOWKIN, Zeitschr. phys. Ch. 29, 613 (1899); vgl. auch F. FOERSTER und E. MCLURE, Zeitschr. Elektroch. 8, 923 (1902).

wenn die Konzentrationen in Mol auf 1 Liter angegeben werden, für 25° $1,5 \cdot 10^{-11}$; für Jod¹⁾ ist der Wert von K von der Größenanordnung 10^{-5} . Von dem Vorhandensein solchen Gleichgewichts kann man sich stets leicht überzeugen²⁾. Bringt man z. B. zu Chlorwasser, welches 0,078 Mol Chlor in 1 Liter gelöst hat, 0,078 Äquivalent Natronlauge, so geht nahezu das gesamte Chlor in unterchlorige Säure über, und die damit im Gleichgewicht verbleibende Menge an Chlors liegt unterhalb der analytischen Nachweisbarkeit. Würden also freies Chlor und unterchlorige Säure in der bei dieser Umsetzung entstehenden Konzentration, also zu je 0,078 Mol in 1 Liter, zusammentreffen, so müssen sie praktisch reaktionslos erscheinen, wie es auch der Fall ist. Sind aber ihre Konzentrationen wesentlich höher, so geben beide miteinander freies Chlor und Natronlauge. Letztere kann aber, wie wir noch sehen werden, nicht bestehen bleiben und muß zur Chloratbildung Anlaß geben, und tatsächlich geschieht dies auch. Das Gleichgewicht (5) ist bedingt durch das Gegeneinanderwirken der freien Halogene und der unterhalogenigen Säuren. Die Potentiale der ersteren zeigen, wie wir sahen, erhebliche Unterschiede untereinander. Von den Potentialen sind diejenigen der unterchlorigen Säure schon eingehender erforscht³⁾, die der unterbromigen und unterjodigen Säure aber noch nicht ermittelt; doch weiß man aus vielfachen Erfahrungen der organischen Chemie, daß das Oxydationsvermögen der unterchlorig- und der unterbromigsauren Verbindungen etwa das gleiche ist. Daraus folgt, daß eine gegebene Konzentration unterbromiger Säure einer viel größeren Bromkonzentration das Gleichgewicht halten kann, als die gegenüber einer äquivalenten Menge unterchloriger Säure beständige Chlormenge beträgt. Man kann also, analog dem oben erörterten Versuche, wieder 0,078 Mol Br_2 und 0,078 Äquivalente $NaOH$ aufeinander wirken, so verschwindet jetzt keineswegs das Brom, sondern nur ein Teil, und je 0,078 Mol $NaBr$ und $HOBr$ bleiben zurück und wirken wirkungslos nebeneinander, sondern geben freies Brom, und solches entsteht bzw. hinterbleibt auch noch bei viel kleineren Konzentrationen der reagierenden Stoffe⁴⁾.

Je höher das Potential eines Halogens ist, auf eine um so geringere Hydroxylkonzentration vermag es offenbar noch zu wirken. Tatsächlich tritt das Chlor noch mit den Hydroxylionen des Wassers oder auch denen in schwach saurer Lösung noch merklichem Grade in Wechselwirkung unter Bildung von unterchloriger Säure:



Man kann dieses Gleichgewicht dadurch studieren⁵⁾, daß man Chlorwasser mit Tetrachlorkohlenstoff ausschüttelt, welcher Chlor sehr leicht, unterchlorige Säure aber nicht löst. Da man das Konzentrationsverhältnis ermitteln kann, in welchem freies Chlor sich zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff verteilt, so ergibt sich aus der vom letzteren dem Chlorwasser entzogenen Chlormenge diejenige, welche in diesem als freies Chlor vorhanden bleibt, und der Gesamtoxydationswert des mit CCl_4 behandelten Chlorwassers gibt die Summe der im Gleichgewicht vorhandenen Mengen Cl_2 und $HOCl$. Man findet so auch, daß die in irgend einer wässrigen Lösung eintretende „Hydrolyse“ des in ihr gelösten freien Chlors gemäß Formel β stets um so geringer ist, je höher die im Wasser ursprünglich vorhandene H^+ - und Cl' -Konzentration ist. Aus dem Werte von K_1 bei 25° folgt, daß z. B. für neutrale $\frac{1}{10}$ -n- $NaCl$ -Lösung, in welcher $c_{Cl'} = 0,78$ sei, von den

¹⁾ R. LUTHER und G. V. SAMMET, Zeitschr. Elektroch. 11, 293 (1905).

²⁾ Vgl. F. FOERSTER und F. JORRE, Journ. f. prakt. Ch. 59, 87 u. ff. (1899).

³⁾ E. MÜLLER, Zeitschr. Elektroch. 8, 425 (1902); R. LUTHER, ebenda, 601 (1902); F. NERNST und J. SAND, Zeitschr. phys. Ch. 48, 601 (1904); E. ABEL, Theorie der Hypochlorite, Leipzig und Wien bei F. DEUTICKE (1904).

⁴⁾ H. KRETZSCHMAR, Zeitschr. Elektroch. 10, 798 (1904).

⁵⁾ A. JAKOWKIN, a. a. O.

von ihr aufgenommenen 0,06 Mol Chlor 0,0055 Mol, d. h. etwa 9%, in HOCl übergegangen sind, während in $\frac{1}{2}\text{-}n\text{-HCl}$, welche 0,06 Mol Chlor aufnimmt, $c_{\text{HOCl}} = 0,38 \cdot 10^{-4}$ ist, also nur etwa 0,06% des vorhandenen Chlors in HOCl übergegangen sind. Bei 0° sind in reinem Wasser von 0,054 Mol aufgenommenem Chlor 32,3% hydrolysiert, und dieser Anteil steigt noch sehr erheblich mit wachsender Temperatur, da mit dieser ja auch die OH' -Konzentration des Wassers zunimmt, und weil im Gleichgewicht (6) die Hydrolyse der endotherme Prozess ist. Auch in einer reinen wässrigen Lösung von Brom dürfte nach manchen Versuchs- und Berechnungsresultaten eine sehr geringe Hydrolyse anzunehmen sein, welche wohl auch Jod nicht ganz ausbleiben wird. Sobald aber eine merkliche Bromid- oder Jodidkonzentration vorliegt, dürfte die Hydrolyse auf verschwindend kleine Beträge herabgehen.

Die unterhalogenigen Säuren sind nun nicht nur Oxydationsmittel, sondern wie ihr Name sagt, auch Säuren und gehen als solche unter der Einwirkung von Hydroxylionen, also von Alkalien, in ihre Salze, die Hypohalogenite, über. Die Stärke dieser Säuren ist aber nur eine sehr geringe, wie aus dem niedrigen elektrischen Leitvermögen der unterchlorigen Säure¹⁾ folgt, sowie daraus, daß sie sogar durch Bikarbonate teilweise in Freiheit gesetzt werden. Die Neutralisation durch äquivalentes Alkali ist bei ihnen daher keine ganz vollständige, sondern führt zum hydrolytischen Gleichgewicht:



Für dieses gilt:

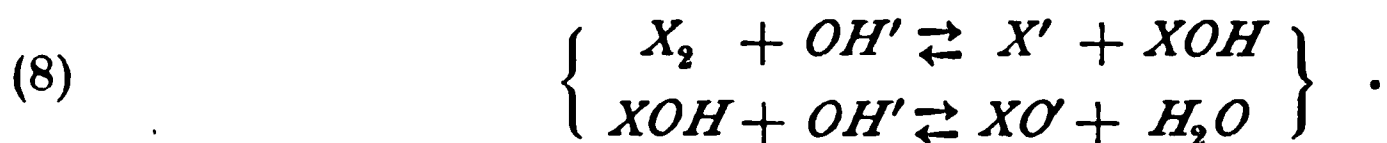
$$(\gamma) \quad \frac{c_{\text{XOH}} \cdot c_{\text{OH}'}}{c_{\text{XO}'}} = K_2 \quad .$$

Sei K_3 die Dissoziationskonstante der Säure XOH , so ist für die elektrolytische Dissoziation $\text{XOH} \rightleftharpoons \text{XO}' + \text{H}'$:

$$\frac{c_{\text{XO}'} \cdot c_{\text{H}'}}{c_{\text{XOH}}} = K_3 \quad .$$

Bezeichnet K_4 das konstante Produkt $c_{\text{H}'} \times c_{\text{OH}'}$ für das Wasser, so ergibt sich, daß $K_2 = \frac{K_4}{K_3}$ ist. Für HOCl ist K_3 wahrscheinlich²⁾ von der Größenordnung 10^{-7} .

Da nun im Gleichgewicht (5) stets OH' neben XOH verbleiben, wird auch Gleichgewicht (7) stets neben Gleichgewicht (5) eintreten, und die Wirkung eines Halogens auf Alkali führt insgesamt zu den beiden gleichzeitig eintretenden Gleichgewichten:



Sie sind dadurch miteinander verknüpft, daß, wenn das Gleichgewicht einge-
stellt ist, die Werte von $c_{\text{OH}'}$ wie von c_{XOH} in Formel (β) und (γ) gleich sind.

Wirkt 1 Mol eines Halogens auf 1 Äquivalent Alkali, so wird also schon eine kleine Menge Hypohalogenit entstehen, und immer mehr davon entsteht, wenn die Alkalimenge gesteigert wird. Wenn schließlich auf 1 Mol Halogen 2 Äquivalente Alkali kommen, könnte der Übergang des ersteren in Hypohalogenit dann ein praktisch vollständiger sein, wenn die Neigung des Hypohalogenits zur Hydrolyse, also dazu, in (7) den Vorgang von rechts nach links zu ergeben, verschwindend klein wäre. Denn dann wäre auch XOH und damit auch X_2 praktisch verbraucht. In jedem anderen Falle liefern 2 Äquivalente Alkali mit

¹⁾ A. JAKOWKIN a. a. O. 631.

²⁾ F. FOERSTER und E. MÜLLER, Zeitschr. Elektroch. 8, 923 (1902), s. a. J. SAND, Z. phys. Ch. 48, 610 (1904).

gen nicht allein Hypohalogenit, sondern auch unterhalogenige Säure, und gewisse Anteile des Halogens unverändert.

Der erstere Fall tritt ein bei der Einwirkung von 1 Mol Chlor auf 2 Äquivalente Alkali, da tatsächlich die Hydrolyse einer mäßig verdünnten Hypochloritlösung sich in engen Grenzen hält. Hier also darf man die früher allgemein angenommene Gleichung



zur Wiedergabe des Gesamtvorganges benutzen. Trotzdem wird sie, da sie über die Vorgänge bei beliebigen Mengenverhältnissen von Chlor und Alkali keine Auskunft gibt, zweckmäßig durch die Gleichungen (8) ersetzt.

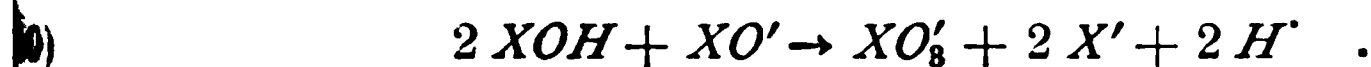
Unbedingt muß dies aber geschehen für die Betrachtung der analogen Einwirkung von Brom und Jod auf 2 Äquivalente Alkali. Es ist ja eine durch viele Beispiele erhärtete Regel, daß in den Gruppen zusammengehöriger, säurebildender Elemente deren niedrigere Sauerstoffverbindungen um so schwächere Säuren sind, je höher das Atomgewicht der Elemente ist. Ist schon die unterchlorige Säure sehr schwach, so ist die unterbromige Säure noch viel schwächer, und bei der unterjodigen Säure bestehen Zweifel, ob sie nicht unter Umständen auch als Oxidant wirken könnte. Bei den Salzen dieser Säuren ist also die Hydrolyse nicht zu vernachlässigen.

In einer Hypobromitlösung, welche durch freies Alkali 0,001-normal ist, bemerkt sich das Vorhandensein freier unterbromiger Säure sehr deutlich (bemerkt¹⁾), und diese muß also auch — und zwar gegenüber von ein wenig freiem Brom — vorhanden sein, wenn gerade 1 Mol Brom und 2 Äquivalente Alkali miteinander wirken. Bringt man aber die gleiche Alkalimenge mit 1 Mol Jod zusammen, so verharren so erhebliche Mengen desselben in freiem Zustande, daß die Lösung intensiv braun gefärbt erscheint, da beträchtliche Mengen unterjodiger Säure neben freiem Alkali bestehen bleiben²⁾. Soll also 1 Mol Brom oder Jod vollständig in Wechselwirkung mit Alkali treten, so bedarf es eines, zumal im letzteren Falle, nicht unerheblichen Überschusses an Alkali über 2 Äquivalente desselben.

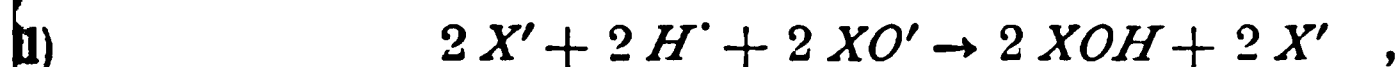
Wie aber immer die Verhältnisse bei der Einwirkung von Halogenen auf Alkalien im einzelnen sich gestalten mögen, niemals entsteht dabei unmittelbar etwas anderes als unterhalogenige Säure bzw. Hypohalogenit. Die früher vertretene Auffassung, daß unter Umständen dieser Vorgang auch unmittelbar zu Halogenaten führen könne, ist mit den bisher erkannten Tatsachen unvereinbar.

b) Entstehung der Halogenate.

Die Halogenate entstehen stets und ausschließlich aus zuvor gebildeten Hypohalogeniten. Der Weg hierzu ist im wesentlichen der, daß unterhalogenige Säuren auf ihre eigenen Salze einwirken und sie dabei in Halogenate überführen³⁾:



Die hierbei entstehende Halogenwasserstoffsäure setzt alsbald wieder unterhalogenige Säure in Freiheit:



daß deren Konzentration (abgesehen von einer gewissen Erhöhung ihrer elektrophilen Dissoziation während des Verschwindens ihres Salzes [vgl. S. 56]) während des ganzen Vorganges dieselbe bleibt.

¹⁾ H. KRETZSCHMAR a. a. O. S. 794.

²⁾ F. FOERSTER und K. GYR, Zeitschr. Elektroch. 9, 1 (1903).

³⁾ F. FOERSTER und F. JORRE, Journ. f. prakt. Ch. 59, 53 (1899); J. THOMSEN, ebenda 244; F. FOERSTER, ebenda 63, 141 (1901); H. KRETZSCHMAR, Zeitschr. Elektroch. 10, 789 (1904); F. FOERSTER und K. GYR, Zeitschr. Elektroch. 9, 6 (1903).

Die viel gebrauchte Gleichung $3 X_2 + 6 MOH \rightarrow MO_3X + 5 MX + 3 H_2O$ gibt keinen Einzelvorgang wieder, sondern zeigt nur die stöchiometrischen Verhältnisse, in denen das Halogenat zu dem ursprünglich erforderlichen freien Halogen und zu dem aus diesem auf dem Wege zum Halogenat sich bildenden Halogenid steht.

Daß Gleichung (10) und (11) dem wahren Sachverhalt entsprechen, leidet der Umstand, daß z. B. eine schwach alkalische Hypochloritlösung bzw. eine Lösung von unterchloriger Säure jede für sich recht beständig sind, eine Mischung beider aber alsbald Chlorat gibt. Ähnliches ist für Hypobromit festgestellt.

Die Geschwindigkeit des Vorganges (10) ist gegeben durch die Formel:

$$(\delta) \quad -\frac{dx}{dt} = k(c_{XOH})^2 \cdot c_{XO}$$

Da Vorgang (11) unmeßbar schnell verläuft, so muß, da dadurch c_{XOH} etwa denselben Wert behält, in der gleichen Mischung die Geschwindigkeit von (10) proportional der ersten Potenz der Hypohalogenitkonzentration sein, und für verschiedene Mischungen außerdem proportional dem Quadrat der Konzentration der unterhalogenigen Säure. Dies ist für die Chlorat- wie für die Bromatbildung nachgewiesen worden. Für erstere wurde $k_{250} = 0,0023$, für die Bromatbildung $k_{250} = 0,25$, also etwa hundertmal so groß als für die Chloratbildung, gefunden.

Die gleichen Untersuchungen lassen sich für die Jodatbildung nicht durchführen, da unterjodige Säure nur in äußerster Verdünnung darstellbar ist und bei teilweiser Neutralisation momentan Jodat und freies Jod liefert. Hypojodite, in welche, nach dem Verhalten von Jod zu Alkali, eine gegebene Jodmenge nur bei Alkaliüberschuß glatt übergeht, verwandeln sich ziemlich schnell in Jodate, aber um so weniger rasch, je mehr freies Alkali zugegen ist. Da aber unterjodige Säure auch in dessen Gegenwart bestehen kann, aber um so weniger, je größer der Alkaliüberschuß ist, so darf man auch für die Jodatbildung als das Wahrscheinlichste annehmen, daß sie nach Gleichung (10) verläuft. In alkalischer Lösung ist die Konzentration der unterjodigen Säure gewiß eine äußerst kleine; da es aber sehr wahrscheinlich ist, daß k in ähnlichem Maße wie vom Chlor zum Brom auch vom Brom zum Jod weiter wächst, so kann die erhebliche Geschwindigkeit der Jodatbildung und die große Unbeständigkeit der Hypojodite nicht überraschen.

Wir sahen oben, daß, wenn auf 1 Mol Halogen zwischen 1 und 2 Äquivalente Alkali einwirken, stets in erheblichem Maße unterhalogenige Säure und Hypohalogenit nebeneinander auftreten und dabei mit gewissen Mengen des freien Halogens im Gleichgewicht stehen müssen. Die Gleichgewichte (8) sind also, wie sich nun ergibt, keine beständigen Systeme, sondern Gleichgewicht (7) muß aus ihnen verschwinden, indem Hypohalogenit in Halogenat übergeht, und zwar um so schneller je größer in ihnen c_{XOH} ist, und einen je höheren Wert die Geschwindigkeitskonstante k für das betreffende Halogen hat.

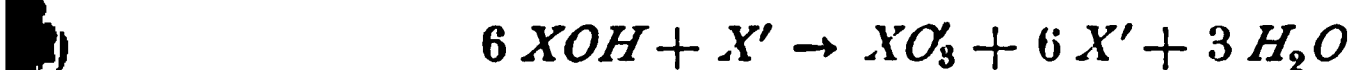
In ganz entsprechender Weise müssen sich die Dinge gestalten, wenn man zu 2 Äquivalenten Alkali mehr als 1 Mol freien Halogens allmählich hinzutreten läßt. Wir wollen dabei die Betrachtung auf Chlor und Brom beschränken, bei denen, wie ohne weiteres verständlich, das Hypohalogenit noch recht beständig ist, solange noch freies Alkali zugegen ist, während beim Jod, wie wir sahen, dies nicht mehr der Fall ist. Solange von jenen beiden Halogenen der Zusatz noch unter 1 Mol beträgt, entsteht nur Hypohalogenit¹⁾. Ist die Menge des zutretenden Halogens gerade 1 Mol, so enthält die Lösung schon sehr kleine Mengen unterhalogeniger Säure neben Spuren von im Gleichgewicht (5) frei gebliebenem

¹⁾ An der Stelle, wo freies Halogen in das Alkali tritt, ist ersteres sehr leicht im Überschuß; man hat daher stets für rasche Erneuerung des Alkalis an der Eintrittsstelle des Halogens zu sorgen, um obige Forderung erfüllt zu sehen.

gen. Das System ist nunmehr beim Chlor ein nur sehr langsam, beim Brom ein schon schnell sich veränderndes. Die Geschwindigkeit aber, mit der Veränderungen sich vollziehen, wird stark erhöht, wenn der Halogenzusatz wenig weiter gesteigert wird. Denn mit der gegenüber dem Hypohalogenit vorzuziehen, wenn auch geringen OH' -Konzentration kann das freie Halogen nicht überwiegen, es muß unter Verbrauch eines Teils dieser OH' unterhalogenige Säuren entstehen, und damit sind die Bedingungen für eine schnelle Halogenatbildung unter diesen Umständen gegeben.

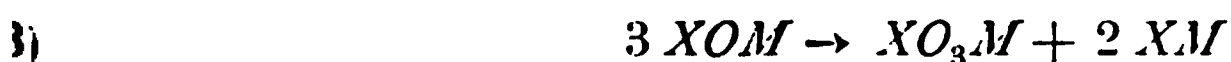
So ergibt sich die schon von GAY-LUSSAC¹⁾ gefundene und in ihrer großen Bedeutung für das Verständnis der Chloratbildung voll gewürdigte Tatsache, daß zur Entstehung chlorsaurer Salze bei der Einwirkung von Chlor auf Alkali ein Überschusses über $Cl_2 + 2 MOH$ an ersterem bedarf, während ohne diesen Hypochlorit entsteht. Daß gegen einen kleinen Bromüberschuß Hypobromit besonders empfindlich ist, ergibt sich ohne weiteres aus dem oben Gesagten.

Endlich treten die Gleichgewichte (8) wieder ein, wenn man unterhalogenige Säure und neutrales Halogenid aufeinander wirken läßt. Da das bei der Gleichgewichtseinstellung $XOH + X' \rightarrow OH' + X_2$ entstehende Alkali alsbald Hypohalogenit bilden muß, und dieses unter dem Einfluß des Überschusses an XOH zu Halogenat gibt, so folgt, daß die unterhalogenigen Säuren, zumal diejenigen des Chlors und Broms, bei der Einwirkung auf ihre Halogenide äquivalente Mengen an Halogen und Halogenat liefern müssen. Damit wird der längst bekannte, aber so rätselhafte, der Gleichung



entsprechende Vorgang²⁾ verständlich, und man übersieht, daß er beim Brom schneller und bei noch viel geringeren Konzentrationen von XOH bzw. X' sich vollziehen muß als beim Chlor. Andererseits lehrt das Eintreten dieses Vorganges im Sinne obigen Gedankenganges auch umgekehrt das vorübergehende Auftreten von Alkalien bei der Einwirkung unterhalogeniger Säure auf Halogenid.

Da in stärker alkalischer Lösung die Hydrolyse des Hypochlorits und Hypobromits jedenfalls nur sehr geringfügig ist, so sollten diese Salze bei größerem Alkaliüberschuß vollkommen beständig sein. Das trifft nun aber nicht ganz streng zu, es findet auch jetzt, wenn auch mit großer Langsamkeit im Vergleich zu dem Vorgang (10), Halogenatbildung statt und zwar mit zunehmender Alkalität etwas schneller. Es muß also dieser Übergang noch auf einem zweiten Wege möglich sein. Näheres über denselben ist noch nicht bekannt; man darf vielleicht vorläufig einen Verlauf des Vorganges nach



annehmen. Seine Geschwindigkeit ist eine so geringe, daß er nur bei höherer Temperatur für die Chlorat- oder Bromatbildung eine, und zwar auch dann nur von untergeordneter, Bedeutung haben kann. Da er aber stets unter gleichzeitiger, starker Sauerstoffentwicklung sich abspielt:



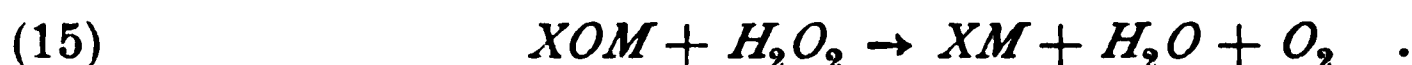
empfiehlt schon GAY-LUSSAC die Anwendung heißer Alkalilauge bei der Chlorat- oder Bromatstellung zu vermeiden, also das gerade Gegenteil von dem auch jetzt noch in manchen Lehrbüchern kolportierten Verfahren.

Nach dem Gesagten ist für das chemische Verhalten einer Hypohalogenitlösung ihr Gehalt an Alkali oder Säure ausschlaggebend. Deren unmittelbare

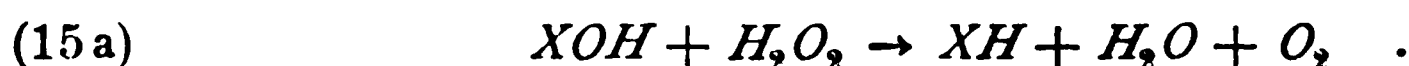
¹⁾ Lieb. Ann. 43, 153.

²⁾ Journ. f. prakt. Ch. 59, 85—86; v. TIESENHOLT, Journ. f. prakt. Ch. 65, 512 (1901); FOERSTER und E. MÜLLER, Zeitschr. Elektroch. 8, 125 (1902); H. KRETZSCHMAR, ebenda 800 (1904).

analytische Bestimmung ist aber wegen der geringen Stärke der unterhalogenen Säure und deren zerstörendem Einfluß auf Indikatoren unmöglich. Die Alkalinität oder Acidität einer Hypohalogenitlösung aber kann man leicht und genau bestimmen¹⁾, wenn man den Hypohalogenitsauerstoff durch Eintragen der zu titrierenden Probe in vorher neutralisierte, etwa dreiprozentige Wasserstoffsulphatlösung zerstört:



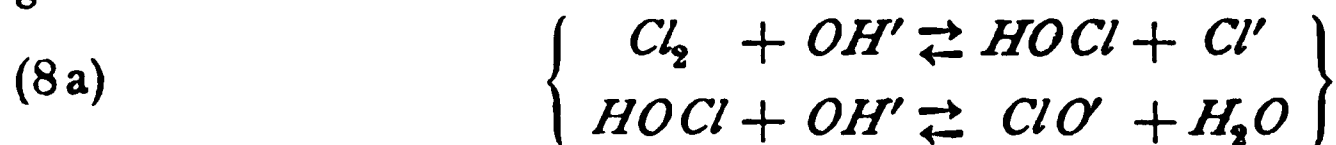
Dabei bleibt freies Alkali unverändert übrig, unterhalogenige Säure aber geht die leicht zu titrierende Halogenwasserstoffsäure über:



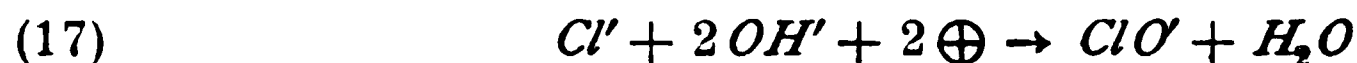
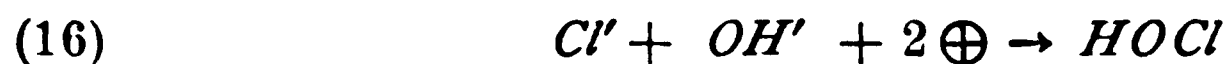
3. Allgemeine Theorie der Elektrolyse von Halogenidlösungen.

a) Mitwirkung der Hydroxylionen.

Bei der Elektrolyse von Halogenidlösungen besteht, wie wir sahen, nach dem Anodenpotential der primäre Anodenvorgang in der Abscheidung freien Halogens. Nur das Fluor kann aus wässriger Lösung nicht elektrolytisch abgeschieden werden, da es, anodisch in Freiheit gesetzt, sofort unter Sauerstoff- und Sauerstoffentwicklung das Wasser zersetzen müßte. Während andererseits Jod und Brom in neutraler oder saurer Halogenidlösung nicht merklich mit den Hydroxylionen des Wassers reagieren, muß das an der Anode abgeschiedene Chlor in wässriger Lösung alsbald und in nicht zu vernachlässigendem Umfange in die Gleichgewichte treten:



Ob die in diesen auftretenden Mengen von $HOCl$ und ClO' etwa neben dem Chlor durch primäre Anodenvorgänge wie:



entstehen, oder schneller als hierdurch rein chemisch durch die Wirkung des Chlors auf das Wasser sich bilden, ist schwer zu entscheiden. Von Wichtigkeit ist aber vor allem, daß die Gleichgewichte (8a) an einer Chlor entwickelnden Anode stets in dem durch die hier herrschende Cl' - und OH' -Konzentration bedingten Umfange sich einstellen.

Die primären Anodenvorgänge können nun entweder dauernd unbeeinflusst oder beeinflußt durch die Kathodenvorgänge sich abspielen. Ein solcher Einfluß ist dadurch möglich, daß an der Kathode bei der Elektrolyse von Alkali- oder Erdalkalihalogeniden Hydroxyde entstehen. Tritt er ein, so bildet sich durch die Wechselwirkung von kathodischem Hydroxyd und anodischem Halogen Hypohalogenit bzw. Halogenat; bleibt jener Einfluß aber aus, so liefert der Strom an der Anode wesentlich freies Halogen. Letzteres erfolgt also, wenn an der Kathode das dem Halogenion in der Lösung gegenüberstehende Kation in den Elementarzustand übergeführt wird, also z. B. bei der Elektrolyse der Halogenwasserstoffsäuren oder von Schwermetallhalogeniden, z. B. Nickelchlorid, Zinkbromid, oder endlich auch bei der Elektrolyse der Alkali- oder Erdalkalihalogenide, wenn die vollständige Fernhaltung des kathodischen Hydroxyds aus der Anodennähe Sorge getragen wird.

¹⁾ F. FOERSTER und F. JORRE, Zeitschr. anorg. Ch. 23, 181 (1899).

Diese Verhältnisse gestalten sich sehr einfach; gewisse Besonderheiten erschließen sich bei ihnen nur dadurch, daß auch hier bei verdünnteren Chlorid- oder Brom-Lösungen die mit dem freien Halogen unter dem Einfluß des Wassers im Gleichgewicht stehenden unterchlorigsauren Verbindungen etwas Chloratsauerstoff als Nebenprodukt bilden können. Hiervon wird bei der näheren Erörterung der Chloridelektrolyse die Rede sein.

b) Allgemeiner Verlauf der Entstehung von Hypohalogenit und Halogenat bei der Elektrolyse von Halogeniden.

Wird eine neutrale Alkalihalogenidlösung in solcher Weise elektrolysiert, daß an der Kathode sich entwickelnde Wasserstoff keinerlei Hindernis findet, das sich mit ihm entstehende Alkali im Elektrolyten zu verteilen, wenn also z. B. Kathode und Anode unmittelbar einander gegenüber in den Elektrolyten tauchen, liefert die Kathode genau 2 Äquivalentgewichte Alkali zur Wechselwirkung mit einem Molekel anodisch frei gewordenen Halogens. Dadurch entsteht im Elektrolyten Hypohalogenit bzw. unterhalogenige Säure und zwar treten diese untereinander in die Gleichgewichte (8) ein. Da aber die zur Reaktion erforderlichen Komponenten räumlich getrennt auftreten, müssen auch an verschiedenen Stellen des Elektrolyten verschiedene Gleichgewichte sich ausbilden. Dicht an der Anode ist noch freies Halogen und in der Anodennähe auch noch in erheblichem Maße freie unterhalogenige Säure neben Hypohalogenit vorhanden sein, nahe an der Kathode aber freies Alkali neben Hypohalogenit.

Damit ist aber in der Anodennähe die Möglichkeit der rein chemischen, wie man es gewöhnlich bei der Elektrolyse bezeichnet, der sekundären Halogenatbildung gegeben.

Wo diese so leicht und rasch wie bei den Jodverbindungen eintritt, wird auch bei der Elektrolyse alsbald vonstatten gehen, und nur geringe Mengen an unterjodigsauren Verbindungen bleiben im Gleichgewichte mit freiem Jod und Alkali im Elektrolyten und zeigen den Weg an, auf welchem das alsbald reichlich entstehende Jodat sich bildet.

Bei der beschränkten Geschwindigkeit aber, mit welcher die Bromat- und Chloratbildung vor sich geht, müssen bei der Bromid- und Chloridelektrolyse wachsende Mengen Hypohalogenit im Elektrolyten bleiben. Tritt im Verlauf der Elektrolyse beim Chlorid unmittelbar an der Anode das frei gewordene Halogen in geringem Umfange mit $HClO$ und ClO' in das Gleichgewicht, so treten im Verlauf der Elektrolyse hier diese Körper immer reichlicher auf, und auch beim Bromid erscheinen $HBrO$ und BrO' allmählich an der Anode, wenn Hypohalogenit im Elektrolyten sich anreichert. Es kann also nicht ausbleiben, daß während der Elektrolyse stets die Anionen XO' bis an die Anode vordringen. Da sie aber OH' mit sich im Gleichgewicht führen, so muß, je mehr sie an die Anode gelangen, um so mehr von der durch eine bestimmte Strommenge festgemachten Halogenmenge zur Bildung von unterhalogeniger Säure alsbald verbraucht werden.

Da nun das Anodenpotential durch die unmittelbar an der Anode herrschende Konzentration des freien Halogens mit bestimmt wird, so muß es bei konstanter Stromstärke eine kleine Verringerung erfahren in dem Maße wie die Hypohalogenitkonzentration im Elektrolyten zunimmt. Die Erfüllung dieser Forderung der Theorie kann, nach dem oben Gesagten, nur an platinierter Anode erwartet werden. Tatsächlich ist eine geringe depolarisierende Wirkung der Hypobromitbildung auf das Potential einer platinieren Anode auch festgestellt, wie es z. B. in Fig. 83 ganz schwache Senkung der in Fig. 83 auf eine platinierter Anode bezüglichen Kurve zeigt, während bei der Chloridelektrolyse diese Wirkung so gering ist, daß sie bisher nicht festzustellen war. Die geringere Hydrolyse des Hypochlorits läßt

ja auch eine schwächer depolarisierende Wirkung als diejenige des Hypobromits erwarten.

Reichert sich Hypochlorit oder Hypobromit im Elektrolyten immer an, so müßte, weil durch das freie Halogen und die unterhalogenige Säure der Anode her dauernd Anlaß zur Halogenatbildung gegeben ist, schließlich die Geschwindigkeit so weit wachsen, daß das Hypohalogenit in dem Maße, wie es entsteht, sekundär in Halogenat übergeht. Es entsteht nun die Frage, ob in Wirklichkeit stets dieser Punkt erreicht wird, oder ob etwa durch die Elektrolyse neue Möglichkeiten für den Übergang der Hypohalogenite in Halogenate geschaffen werden. Man muß hierzu das Verhalten der Hypohalogenite bei Elektrolyse erforschen.

c) Elektrolyse der Hypobromite und Hypochlorite sowie der unterhalogenen Säure.

Eine Hypojoditlösung ist viel zu unbeständig, um eine Untersuchung des Verhaltens bei der Elektrolyse zu erlauben. Die große Geschwindigkeit, mit welcher sie von selbst Jodat bildet, macht es unwahrscheinlich, daß eine wesentliche unmittelbare Mitwirkung der Elektrolyse bei diesem Vorgange stattfindet.

Eine (fast bromidfreie, durch freies Alkali $\frac{1}{1}$ -normale, nach ihrem O-Gehalt 0,37-normale) Hypobromitlösung¹⁾ gibt, in einer als Diaphragma dienenden Zelle die Anode enthaltenden Tonzelle elektrolysiert, Sauerstoff, von dem aber ein erheblicher Teil (etwa $\frac{1}{2}$ bzw. $\frac{2}{3}$) an platinierter bzw. glatter Anode zur Oxydation des Hypobromits zu Bromat verbraucht wird. Die dabei verschwindenden Mengen von Hypobromit und von anodischem Sauerstoffgas sowie die entstehenden Bromatmengen stehen in dem durch die Gleichung



verlangten Mengenverhältnis. Es wird also BrO' , sofern dieses Ion, wie hier in der alkalischen Lösung, an eine Sauerstoff entwickelnde Anode gelangt, durch primäre elektrolytische Oxydation in BrO_3' verwandelt.

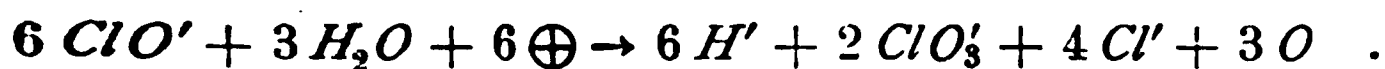
Wenn bei der Elektrolyse einer neutralen Bromidlösung wegen der erheblichen Geschwindigkeit der sekundären Bromatbildung eine beliebige Steigerung des Hypobromitgehaltes der Lösung nicht erreicht werden kann, so kann man dazu also auch durch einen Alkalizusatz zum Elektrolyten nicht gelangen, dann die primäre Oxydation das Hypobromit beseitigen muß.

Eine alkalische Hypochloritlösung²⁾ zeigt ein sehr merkwürdiges Verhalten an der Anode, zu dessen Feststellung die Anodenlösung durch ein Diaphragma von der Kathode zu trennen ist. Es entwickelt sich bei Benutzung einer glatten Platinanode Sauerstoff, wenngleich nicht in der der Strommenge entsprechenden Menge, es verschwindet Hypochlorit, und es entsteht Chlorat. Aber die Menge des letzteren ist im Verhältnis zum verbrauchten Hypochlorit viel zu klein, als daß seine Entstehung auf eine primäre Oxydation von $ClO' + 2O \rightarrow ClO_3'$ zurückgeführt werden könnte. Aufschluß über den Vorgang aber gibt die Tatsache, daß neben dem Chlorat an der Anode aus der Hypochlorit stets erhebliche Mengen von Chlorid entstehen, daß also hier zugleich ein Reduktions- und ein Oxydationsprodukt sich bilden. Daraus folgt, daß bei der Hypochloritelektrolyse die Chloratbildung analog wie auf rein chemischen Wege verläuft. Zur Deutung dieser Erscheinung gelangt man durch die Vorstellung, daß die ClO' an der Anode zur Entladung kommen und im entladenen Zustande, ähnlich wie man es gewöhnlich für entladene Anionen von Sauerstoff

¹⁾ H. KRETZSCHMAR, Zeitschr. Elektroch. 10, 808 (1904).

²⁾ F. FOERSTER und E. MÜLLER, Zeitschr. Elektroch. 8, 665 (1902).

annimmt, Wasser unter Sauerstoffentwicklung zersetzen und dabei zugleich ein stabileres System übergehen:



Daß der an der Anode hierbei entstehenden Cl' wird alsbald neben ClO' entweichen und gibt mit dem vorhandenen Alkali wiederum Hypochlorit, wodurch Sauerstoffverlust und der stets bei dieser Elektrolyse eintretende, erhebliche Sauerstoffverbrauch ihre Erklärung finden.

In ganz entsprechender Weise verhält sich auch freie unterchlorige Säure, wenn sie — zwecks Erzielung eines gut leitenden Elektrolyten bei Gegenwart von Phosphorsäure — elektrolysiert wird. Es entsteht Chlorsäure, und es tritt Sauerstoff und Chlor. Die Mengen von Chlor und Chlorsäure stehen in einem bestimmten Verhältnisse zu den verschwundenen Mengen unterchloriger Säure in den der Gleichung (19) entsprechenden Verhältnissen, wenn man annimmt, daß alle da entstehenden Cl' alsbald zu freiem Chlor entladen werden. Man bezeichnet den durch Gleichung (19) wiedergegebenen Vorgang als den der anodischen Chloratbildung.

Ob daneben unter Umständen auch Chloratbildung durch primäre Oxydation vor sich geht, ist ebenso eine offene Frage, wie die, ob nicht auch anodische Bromatbildung erfolgen kann. In jedem Falle dürfte es sich nur um einen Neben- und nicht um einen Hauptvorgang handeln.

In der anodischen Chloratbildung haben wir einen Vorgang, welcher neben der Chlorentladung, wie man sieht, stattfindet, und deshalb das Anwachsen des Hypochlorits bei der Chloridelektrolyse beschränkt, welches, wenn es allein durch die anodische Chloratbildung weiter umgewandelt würde, sich recht reichlich entstehen müßte.

d) Allgemeine Bemerkungen.

Bei der Elektrolyse von Alkalihalogenidlösungen gibt somit das anodisch entstehende Halogen im Elektrolyten zunächst stets Hypohalogenit. Dieses sammelt sich dabei aber nur in beschränktem Maße an und geht während des Stromdurchganges bald und auf verschiedenen Wegen in Halogenat über. Hypohalogenate können weiterhin vom Strome zu Perhalogenaten oxydiert werden (Kap. 15, 2, d); aber dieser Anodenvorgang findet nur in sehr geringem Umfange oder gar nicht statt, solange noch größere Mengen von Halogenid anwesend sind.

Unter dieser Voraussetzung sind die Halogenate die Hauptprodukte der Elektrolyse der Alkalihalogenide, wofern nicht anodische und kathodische Prozesse voneinander getrennt gehalten werden.

Der Weg, auf welchem Halogenate elektrolytisch entstehen, ist durchaus verschieden von dem, auf welchem sie sich rein chemisch bilden, also derjenige durch die Bildung von Hypohalogeniten. Denn bei der chemischen Einwirkung von Halogenen auf Alkali ist, wie schon betont, die Hypohalogenitbildung die erste, unter dem geringsten Ausmaß an freier Energie entstehende Reaktionsstufe. Diese geht dann, wiederum selbst, unter weiterem Verlust an freier Energie auf die nächste Stufe, diejenige des Halogenates herab. Die unterste Stufe in der Reaktionsfolge ist das Halogenid und freier Sauerstoff, wie sie z. B. beim Erhitzen von Halogenat von neuem sich bilden.

Man könnte nun meinen, daß, wenn die Elektrolyse Halogenide in deren Sauerstoffverbindungen verwandelt, es möglich sei, daß diese durch unmittelbare Einwirkung von elektrolytisch entwickeltem Sauerstoff auf Halogenide entstehen, wie es für die Hypochlorite Gleichung (16) und (17) schon andeuteten, und wie wir dies für die Halogenate im Sinne der Gleichung



denkbar wäre. Es würde dann von außen theoretisch kein höherer Energiebeizug zuzuführen sein, als erforderlich ist, um aus dem gegebenen, zweckmäßig alkalischen Elektrolyten, Sauerstoff zunächst abzuscheiden und ihn dann auf dem Energieniveau des Sauerstoffs in der betreffenden Halogensauerstoffverbindung zu heben. Dann müßte die Entstehung der Halogenate das niedrigste und die der Hypohalogenite ein höheres Anodenpotential beanspruchen, welches aber immer noch unter dem zur Abscheidung des freien Halogens notwendigen Potential liegen müßte¹⁾. Eine derartige Möglichkeit ist nicht von der Hand zu weisen; tatsächlich tritt sie aber, soweit wir wissen, ebensowenig ein, als es bisher gelungen ist, durch rein chemische Oxydationsmittel Halogenide zu Halogensauerstoffsalzen zu oxydieren. Man wird sich vorstellen müssen, daß solcher unmittelbaren Oxydation der Halogenionen sehr große Reaktionswiderstände entgegenstehen, daß also diese Vorgänge nur so langsam vor sich gehen, daß bei der Elektrolyse an der Anode sofort das zur Durchführung des beliebig schnell verlaufenden Vorganges der Halogenentladung erforderliche Potential erreicht wird. Deshalb ist tatsächlich die Stufenfolge der Reaktionsabschnitte: Halogen, Hypohalogenat, Halogenat gerade die umgekehrte gegen diejenige, welche nach obiger Überlegung zu erwarten wäre. Es darf daher auch nicht wundernehmen, wenn die oben für die elektrolytische Entstehung von Halogensauerstoffverbindungen angegebenen, aus sehr vielen Tatsachen gefolgerten Wege meist als beträchtliche Umwege erscheinen, und wenn man fast stets auf Grund der beobachteten Tatsachen Vorgänge als wirksam annimmt, bei denen ein Teil des zunächst zur Halogenbildung verbrauchten Halogenides wieder zurückgebildet wird.

Es muß als eine in ihrer Begründung freilich noch nicht durchsichtige Tatsache hingenommen werden, daß auch bei der elektrolytischen Darstellung von Halogensauerstoffverbindungen zunächst die auch zu deren rein chemischer Darstellung erforderlichen Stoffe, Alkali und freies Halogen, vom Strome geliefert werden müssen. Der große Vorteil der elektrolytischen Darstellung von Halogensauerstoffverbindungen liegt also nicht in einer Energieersparnis gegenüber der rein chemischen Bildungsweise, sondern vielmehr in der großen Bequemlichkeit, mit welcher man mit Hilfe des Stromes die erforderlichen Ausgangsmaterialien im richtigen Mengenverhältnis aus den in der Natur vorkommenden Halogenverbindungen, den Halogeniden, erzeugt. Ein weiterer erheblicher Vorteil ist der, daß die bei den Vorgängen, welche zu den Halogensauerstoffverbindungen führen, stets abfallenden Halogenide bei der Elektrolyse alsbald neues Ausgangsmaterial bilden. Man kann daher durch den Strom eine gegebene Halogenidmenge sehr weitgehend in Halogenat verwandeln. Aus diesem Grunde bietet die Elektrolyse den weitaus besten Weg zur Herstellung der Halogenate.

e) Elektrolytische Reduktion der Halogensauerstoffverbindungen.

Diese großen Vorteile der Elektrolyse erschienen in der ersten Zeit, als man dieses Gebiet bearbeitete, durch die starke Reduzierbarkeit der meisten Halogensauerstoffverbindungen an der Kathode in hohem Grade beeinträchtigt.

¹⁾ Die für die unmittelbare anodische Oxydation der Chloride zu Chlorat oder Hypochlorit theoretisch erforderlichen Zersetzungsspannungen sind aus dem elektromotorischen Verhalten des Chlorat- bzw. des Hypochloritsauerstoffs berechnet worden, und für $\frac{1}{1}$ -normale NaCl-Lösung zu

1,43 Volt für die Chloratbildung

und

1,71 Volt für die Hypochloritbildung

ermittelt worden, während die gleiche Chloridlösung zur Entwicklung von Wasserstoff an der Kathode und Chlorgas an der Anode der Theorie nach mindestens 1,8 Volt gebraucht. Vgl. R. LUTHER, Zeitschr. Elektroch. 8. 601 (1902), J. SAND, Zeitschr. phys. Ch. 50, 465 (1904), E. ABEL, Theorie der elektrochemischen Darstellung von Bleichlauge, Halle bei W. KNAPP, 190

Bei der Chloridelektrolyse wird das Hypochlorit mit großer Leichtigkeit wieder reduziert, während das Chlorat, außer an Eisenkathoden, an denen es sehr leicht wieder Chlorid liefert (vgl. S. 308), in neutraler bzw. alkalischer Lösung der Reduktion widersteht. Wenn man auch durch Anwendung möglichst hoher kathodischer Stromdichten die Reduktion des Hypochlorits einschränken kann, sind doch kathodische Stromverluste von 25 bis 30 Prozent bei der Elektrolyse neutraler Chloridlösungen auch auf diesem Wege nicht zu vermeiden¹⁾, welche, da sie sich auf das Ausgangsmaterial für das Chlorat erstrecken, auch dieses mit verhältnismäßig geringer Stromausbeute zu gewinnen erlauben.

Noch größer erweist sich der Einfluß der Reduktion bei der Bromid- und Jodidelektrolyse, da hier auch Bromat und Jodat an allen Kathodenmaterialien nicht elektrolytisch reduziert werden. In dem Maße, als in der Lösung die Halogensauerstoffsalze sich anreichern, steigt an der Kathode der für ihre Reduktion zu Halogenid verbrauchte Stromanteil. Schließlich gelangt man zu einem stationären Zustande, in welchem an der Kathode genau so viel Halogensauerstoff wieder beseitigt wird, wie durch das an der Anode abgeschiedene Halogen erzeugt wird, in welchem also die Stromausbeute Null herrscht²⁾.

Alle diese Schwierigkeiten waren mit einem Schlage beseitigt, als E. MÜLLER im Chromatzusatz (s. S. 316) zum Elektrolyten das Mittel fand, die kathodische Reduktion aller durch die anodischen Vorgänge erzeugten Halogensauerstoffverbindungen praktisch auszuschließen. Dadurch war einerseits zuerst die Möglichkeit gegeben, die anodischen Vorgänge bei der Halogenidelektrolyse ohne Störungen durch die kathodischen Erscheinungen theoretisch kennen zu lernen, andererseits die großen Vorteile der Elektrolyse für die Darstellung der Halogenate uneingeschränkt auszunutzen.

B) Anwendungen der Elektrolyse der Halogenverbindungen.

1. Darstellung von Fluor.³⁾

Daß Fluor aus der wässrigen Lösung von Fluoriden elektrolytisch nicht dargestellt werden kann, weil statt seiner seine Umsetzungsprodukte mit dem Wasser entstehen, also Sauerstoff und Ozon, wurde schon (S. 354) hervorgehoben. Doch gelang MOISSAN im Jahre 1886 die Abscheidung des bis dahin nicht isolierten elementaren Fluors durch Elektrolyse vollkommen wasserfreier Flußsäure, in welcher als Leitsalz saures Fluorkalium gelöst war. Wenngleich es sich hierbei nicht um Elektrolyse wässriger Lösungen handelt, sei das Verfahren doch wegen seiner hohen Bedeutung hier geschildert.

Das Ausgangsmaterial ist ganz trockenes saures Fluorkalium KHF_2 . Durch Destillation in einem Platinapparat wird daraus wasserfreie Flußsäure dargestellt. Von dieser schon bei 19° siedenden, stark wasseranziehenden und daher vorsichtig zu handhabenden Flüssigkeit werden als Lösungsmittel 200 ccm benutzt und 60 g KHF_2 darin gelöst. Die Elektrolyse geschieht in einem etwa 300 ccm fassenden U-Rohr aus Kupfer⁴⁾ (Fig. 84), welches sich unter dem Einfluß des freien Fluors mit einer ganz dichten und festhaftenden Schicht von Fluorkupfer überzieht und dadurch unangreifbar wird, während Platingefäße nicht völlig widerstandsfähig sind. Als Elektroden dienen Platiniridiumbleche, welche zu nach vorn

¹⁾ Vgl. E. MÜLLER, Zeitschr. anorg. Ch. 22, 47 u. ff. (1899).

²⁾ Zeitschr. Elektroch. 7, 509 (1901).

³⁾ H. MOISSAN, Das Fluor und seine Verbindungen, deutsch von TH. ZETTEL, Berlin (1900) bei M. KRAYN.

⁴⁾ Compt. rend. 128, 1543 (1899).

geöffneten Zylindern aufgerollt sind. Ihre Zuleitungen sind in die zum

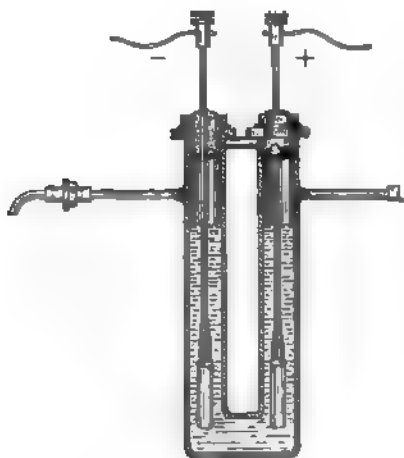


Fig. 84.

schluß der Rohrenden dienenden Verschraubungen durch Pfropfen aus Flußspat gepaßt, welche wiederum mit dünnem Fließblech umwickelt sind. Der Elektrolyt ist ziemlich schlecht leitend, zumal er wegen der leichten Verdampfung des Fluorwasserstoffs bei niedriger Temperatur gehalten werden muß, was MOISSAN durch ein Bad flüssigem Chlormethyl (Sdp. $-23,7^{\circ}$) erreicht. Man braucht daher etwa 50 Volt, um 15 Ampere durch die Flüssigkeit zu leiten. Aus dem Anodenschenkel entweichende Fluor tritt zunächst durch ein mittels Alkohol und fester Kohlensäure gekühltes Platingefäß, in welchem der größte Teil des mitgerissenen Fluorwasserstoffs niedergeschlagen wird, und wird von den letzten Spuren desselben durch Überleiten über NaFl befreit. Hierauf kann man das schwach hellgrüne Fluorgas ohne

Bedenken in ganz trockenen Glasgefäßen auf sammeln.

2. Elektrolyse von Alkalichloriden; Darstellung von Hypochloriten und Chloraten.

a) Spezielle Theorie der elektrolytischen Darstellung von Hypochlorit- und Chlorat.¹⁾

a) Bei der Elektrolyse einer neutralen Alkalichloridlösung, in welcher die Elektroden ohne Diaphragma einander gegenüberhängen, und welche zum Ausschluß aller Reduktion einen Zusatz von 0,2 g K_2CrO_4 auf 100 cc erhalten hat, besteht nach der allgemeinen Theorie der Halogenidelektrolyse die Wirkung des Stromes darin, daß das an der Anode durch den Vorgang



zunächst frei werdende, im Beginn der Elektrolyse auch in geringem Grade entweichende, Chlor mit dem von dem kathodischen Wasserstoff im Elektrolyten herumgewirbelten Alkali Hypochlorit gibt, und daß in der Anodennähe dauernd ein Überschuß an unterchloriger Säure bzw. von ein wenig Chlor, an der Kathode von freiem Alkali im Elektrolyten besteht. Die in einer dicht an der Anode entnommenen Flüssigkeitsprobe nachweisbare Konzentration der freien unterchlorigen Säure ist aber stets gering, so daß bei der verhältnismäßig kleinen Geschwindigkeit der rein chemischen Chloratbildung das Hypochlorit sich stark anreichern mußte, ehe eine erhebliche sekundäre Chloratbildung stattfinden könnte.

¹⁾ J. FOGH, Dissert. Jena. Druck bei TEURNER in Dresden (1889); F. OETTEL, Zeitschr. Elektroch. 1, 354 und 474 (1894); 5, 1 (1898); F. HABER und S. GRINBERG, Zeitschr. anorg. Ch. 16, 198 und 329 (1898); F. FOERSTER und H. BISCHOFF, Zeitschr. Elektroch. 4, 464 (1898); H. WOHLWILL, Zeitschr. Elektroch. 5, 52 (1898); F. FOERSTER und E. MÜLLER, Zeitschr. anorg. Ch. 22, 1 und 83 (1899); Zeitschr. Elektroch. 6, 11 (1899); R. LORENZ und H. WEHRLIN, Zeitschr. Elektroch. 6, 389, 408, 419, 437, 445, 461 (1899); A. BROCHET, Bull. de la Soc. Chim. et Paris (3) 23, 198, Compt. rend. 130, 134 und 718 (1900); F. FOERSTER und E. MÜLLER, Zeitschr. Elektroch. 8, 8 und 515 (1902); 9, 171 und 195 (1903). Zusammenstellungen der zeitlichen Entwicklung der Theorie der Chloridelektrolyse s. Zeitschr. anorg. Ch. 22, 1 und Zeitschr. Elektroch. 9, 171; vgl. ferner die wertvolle Zusammenstellung des ganzen Gebietes in: E. AMERLING, Hypochlorite und elektrische Bleiche, theoretischer Teil; bei W. KNAPP (1905).

en nun aber oben, daß sowohl das Hypochlorit in alkalischer Lösung als eine freie unterchlorige Säure durch die Elektrolyse selbst verändert werden, bei der anodischen Chloratbildung unterliegen.

und wann dieser Vorgang bei der Elektrolyse bestimmter Chloridlösungen kann entschieden werden, wenn man die Zersetzungsspannung des Hypochlorits und damit das Anodenpotential kennt, bei welchem in einer bestimmten Chloridlösung die zur anodischen Chloratbildung führende Elektrolyse des Hypochlorits einsetzt. Fig. 85 zeigt die Stromanodenpotentialkurven¹⁾, welche von einer aus glattem Platin bestehenden Spitzenanode in schwach alkalischer $\frac{1}{2}$ - n - NaOCl und $\frac{1}{2}$ - n - NaCl -Lösung erhalten wurden. Man sieht, bei gleicher Konzentration der Anionen in der Lösung unterliegt Hypochlorit viel leichter als Chlorid der Elektrolyse. Da nun das zur Elektrolyse irgend einer Hypochlorit-erforderliche Anodenpotential um so höher liegen muß, je geringer in ihr

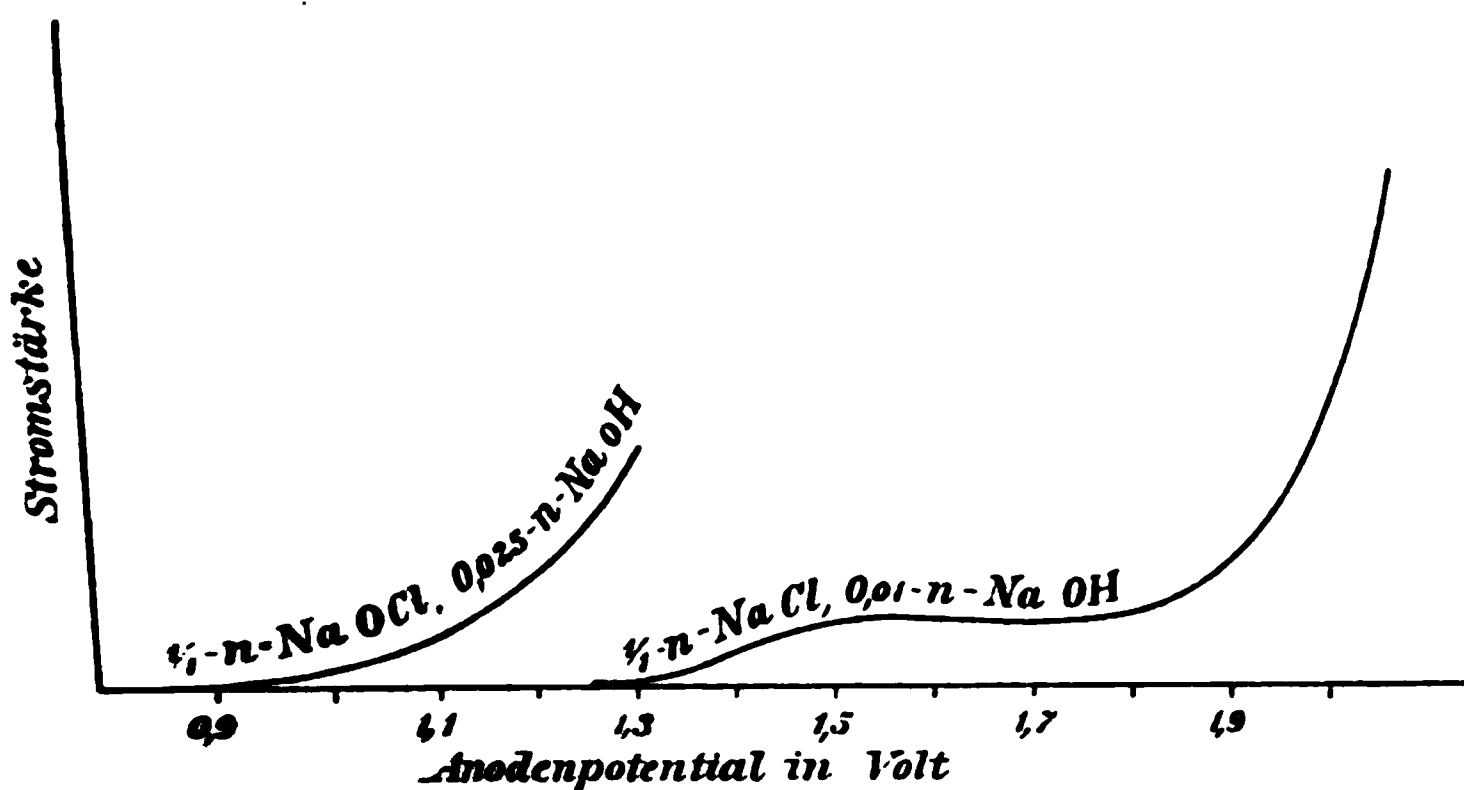
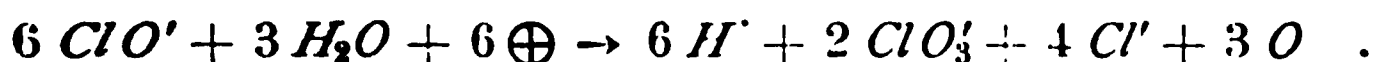
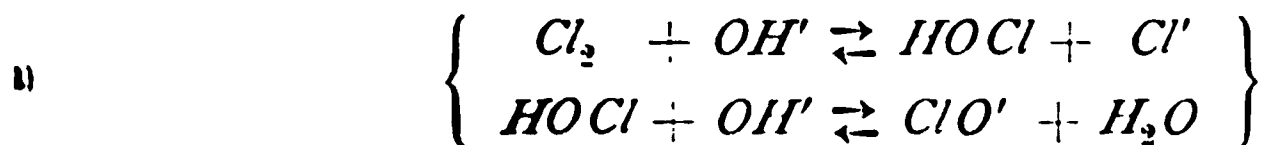


Fig. 85.

ClO' -Konzentration ist, so wird offenbar eine sehr geringe ClO' -Konzentration an der chlorentwickelnden Anode erforderlich sein, damit auch diese Anionen an der Elektrolyse teilnehmen, damit anodische Chloratbildung (S. 357) eintritt. Dies erfolgt im Sinne von Gleichung (19) unter anodischer Sauerstoffentwicklung:



Ist die Anode eine plattinierte, an welcher die theoretisch durchsichtigsten Verhältnisse herrschen, so findet zu Beginn der Elektrolyse einer neutralen Alkalischlöridlösung tatsächlich keine nennenswerte Sauerstoffentwicklung statt. In den Verhältnissen an der Anode herrschenden Gleichgewichten



da die ClO' -Konzentration so außerordentlich klein, daß sie bei dem durch die Stromladung gegebenen Anodenpotential noch nicht mit entladen werden kann. Im Fortgang der Elektrolyse wird nun immer weiter Hypochlorit im Elektrolyten gebildet, und immer mehr ClO' dringt gegen die Anode vor. Zunächst wird es unter dem Einfluß des freien Chlors noch so gut wie gänzlich in unterchlorige Säure übergehen, aber schließlich reicht dessen Menge dazu nicht mehr ganz hin, und es gelangt die bei dem herrschenden Anodenpotential zur Entladung eben erforderliche kleine ClO' -Konzentration an die Anode.

¹⁾ Zeitschr. Elektroch. 8, 634 (1902).

Jetzt gesellt sich Vorgang (19) zum Vorgang (21) und nimmt immer an Umfang zu, indem immer größere Mengen von ClO' an die Anode vordringen und hier entladen werden. Dies bemerkt man daran, daß an der Anode immer reichlicher Sauerstoff entweicht, bis endlich durch die anodische Chloratbildung ebensoviel Hypochlorit in Chlorat verwandelt als durch das von Vorgang (19) erzeugte Chlor im Elektrolyten in der gleichen Zeit neu gebildet wird. Es tritt in bezug auf Hypochlorit ein stationärer Zustand ein: die Konzentration des Hypochlorites bleibt bei unveränderten Versuchsbedingungen konstant, und der Strom erzeugt nur noch Chlorat. Daneben aber gibt er freien Sauerstoff, das bedeutet Stromverluste, da der Strom nur aktiven Sauerstoff in der Lösung liefern soll. Da nach Gleichung (19) halb so viel freier Sauerstoff wie Chlorat aus Sauerstoff entsteht, und andererseits der Strom zur Nachlieferung der nach Gleichung (21) umgewandelten $6 ClO'$ nach (21) $12 \oplus$ liefern muß, während die Umwandlung dieser Anionen in Chlorat $6 \oplus$ erfordert, so beträgt, wenn der stationäre Zustand erreicht ist, der Stromverlust durch Sauerstoffentwicklung 33,3%, die Stromausbeute an aktivem Sauerstoff, an Chlorat, 66,7%. Bis zur Erreichung des stationären Zustandes steigt die Sauerstoffentwicklung bis auf 33,3%, es fällt die gesamte Stromausbeute von 100% auf 66,7%. Da im Anfang lediglich Hypochlorit entsteht, sind die Stromausbeuten, in denen die ersten Anteile desselben entstehen, höher als die, mit denen später Chlorat in neutraler Lösung erzeugt wird. Gleichung (19) zeigt ferner, daß während die anodische Chloratbildung $6 \oplus$ verbraucht, ohne freies Chlor zu liefern, sie $6 H'$ erzeugt, welche die gleichzeitig an der Kathode entstandene Alkalimenge neutralisieren, die Lösung also neutral halten.

Der zeitliche Verlauf der Entstehung aller drei Produkte der Elektrolyse einer neutralen, chromathaltigen, starken Chlornatriumlösung an einer platinirten Anode wird durch die ausgezogenen Kurven in Fig. 86 dargestellt; die linke Ordinate gibt die Konzentrationen an Hypochlorit- und Chloratsauerstoff in g/l 100 ccm, die rechte Ordinate die Stromausbeute an Sauerstoffgas bzw. aktivem Sauerstoff in Prozenten. Die Kurven zeigen, wie der Strom zunächst nur Hypochlorit, kein Chlorat und nur Spuren von Sauerstoff gibt, das aber mit dem raschen Eintreten der Sauerstoffentwicklung (Kurve s) die Hypochloritzunahme zurücktritt und bald ganz aufhört, während Chlorat das alleinige Produkt der Elektrolyse wird.

Ersetzt man die hier benutzte platinirte durch eine glatte Platinanode, so steigt, wie schon angegeben, das Anodenpotential um 0,5 bis 0,6 Volt an, auf einen Wert, welcher ja auch zur Sauerstoffentwicklung an glattem Platin aus annähernd neutraler Lösung ausreicht. Im übrigen ist der Verlauf der Elektrolyse von der an platinierter Anode wenig verschieden, wie es die punktierten Kurven in Fig. 86 dartun. Der wichtigste Unterschied ist der, daß an glatter Anode die Sauerstoffentwicklung, Kurve s_1 , früher einsetzt und langsamer auf den Endwert ansteigt als an platinierter, demgemäß die Chloratbildung auch früher beginnt und die Hypochloritkonzentration eher konstant wird. Der Grund dieses Unterschiedes dürfte wohl darin liegen, daß an glatter Anode die hohe Lage des Anodenpotentials auch schon die von Anfang an dicht an der Anode in den Gleichgewichten (8a) vorhandenen ClO' mit zur Entladung bringt. Die an glatter Anode eintretende stärkere Verarmung der Cl' muß ja allerdings die Konzentration von $HOCl$ in dem Gleichgewicht $Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons H' + Cl' + HOCl$ steigern, aber wegen der gleichzeitig auftretenden H' muß dennoch auch hier die Konzentration der ClO' anfangs an der Anode nur sehr klein sein.

Die Kurven in Fig. 86 stellen in ihrem Typus das ganze Verhalten neutraler Alkalischloridlösungen bei der Elektrolyse dar. Man wird sich dabei stets zu vergegenwärtigen haben, daß hierbei die anfängliche erhebliche Hypochloritbildung allein dadurch möglich wird, daß von der im Elektrolyten entstehenden ClO Konzentration nur ein sehr kleiner Bruchteil an der Anode auftreten kann.

maximale Hypochloritkonzentration im Elektrolyten, bei welcher die Chloratbildung so stark ist, daß der stationäre Zustand für das Hypochlorit ist, hängt sehr von den Versuchsbedingungen ab. Dagegen ist der stationäre Zustand selbst immer dadurch geteilt, daß Vorgang (21) zwei Drittel, Vorgang (19) ein Drittel der Stromausbeute nimm, die Chloratbildung erfolgt also in neutraler Chloridlösung wechselnden Versuchsbedingungen stets mit der gleichen Stromausbeute. Das hat sich auch bei den verschiedensten Stromdichten, Temperatur und Chloridkonzentrationen als richtig erwiesen.

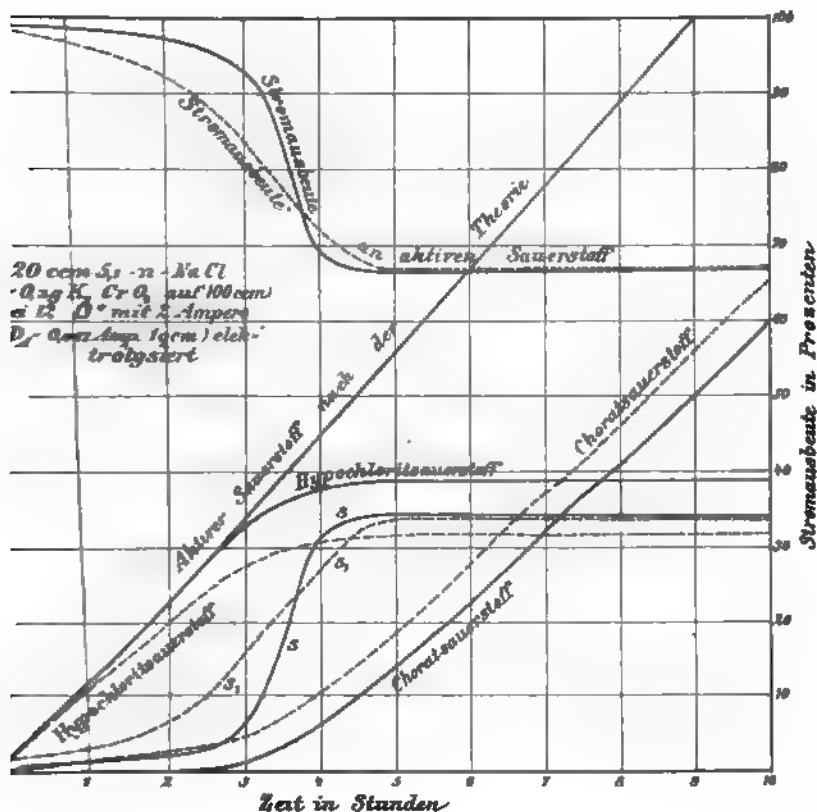


Fig. 80.

bei ist vorausgesetzt, daß keine Reduktion eintritt. Ist dies der Fall, ist diese zu Vorgang (19) als Hypochlorit verbrauchender Vorgang hinzu.

Anode muß dann der Strom für den stationären Zustand mehr Chlor 1) dauernd nachliefern, als wenn keine Reduktion stattfände, d. h. die sich konstante Sauerstoffentwicklung liegt dann unter 33,3%, und zwar um so stärker die Reduktion ist. Zugleich mit deren Ansteigen muß natürlich die im stationären Zustande konstante Hypochloritkonzentration herabgehen.

2) zugleich Reduktion vorhanden, so ist der Verlauf der Elektrolyse im en nur sehr wenig übersichtlich.

3) Ausschluß der Reduktion haben sich für die maximale Hypochloritkonzentration folgende Beträge ergeben¹⁾.

¹⁾ Zeitschr. Elektroch. 9, 196 (1903).

Konzentration von $NaCl$	Temperatur	D_A in Amp/qcm.	Konstante Menge Hypochlorit- sauerstoff (g in 100 ccm)	
			Anode platinert	Anode glatt
4,8-n	13°	0,017	0,61	0,34
		0,17	0,89	0,68
	50°	0,017	0,31	0,17
		0,17	0,64	0,42
1,7-n	13°	0,017	0,48	0,28
		0,17	0,65	0,47
	50°	0,017	0,23	0,15
		0,17	0,40	0,35

Hohe Chloridkonzentration, hohe Stromdichte und niedere Temperatur sind also außer der schon erörterten Platinierung der Anode für eine möglichst weitgehende Anreicherung an Hypochlorit günstig. Der höchste Betrag der Hypochloritkonzentration, welcher auf elektrolytischem Wege bisher erreicht wurde, ist 1,05 g Hypochloritsauerstoff in 100 ccm¹⁾, während es gelang²⁾, 0,87 g derselben in 100 ccm noch mit einer Stromausbeute von 87% darzustellen.

Die Gründe für die erwähnten Einflüsse der Versuchsbedingungen auf die Hypochloritkonzentration sind leicht zu verstehen: Je höher die Chloridkonzentration ist, um so niedriger wird das Anodenpotential liegen, um so höher die ClO' -Konzentration bedarf es zur Entladung dieser Anionen an der Anode, um so mehr Hypochlorit muß dazu im Elektrolyten vorrätig sein. Bei gesteigerter Stromdichte steigt auch das Anodenpotential, es braucht also zur anodischen Chloratbildung eine geringere ClO' -Konzentration dauernd an der Anode zu bestehen. Da aber zugleich das freie Chlor dann besonders schnell von der Anode dem Elektrolyten zuströmt und dadurch das Andringen von ClO' an die Anode erschwert, muß im Elektrolyten von diesem ein größerer Vorrat sich ansammeln, damit daraus die erforderliche ClO' -Menge bis an die Anode vordringen kann. Der letztere Einfluß überwiegt tatsächlich, aber das Gegenspiel beider hier wirkenden Einflüsse macht die Wirkung auch einer sehr erheblichen Änderung der Stromdichte nicht sehr beträchtlich. Wird die Temperatur erhöht, so wächst, da die Hydrolyse des Chlors mit der Temperatur ansteigt, die schon von Anfang an an der Anode vorhandene ClO' -Konzentration, und es bedarf daher einer geringeren Ergänzung derselben bis auf den zur reichlichen anodischen Chloratbildung erforderlichen Betrag.

β) Wichtige Änderungen erfährt nun die Alkalichloridelektrolyse, wenn man sie, statt in neutraler, in angesäuerter Lösung vornimmt.

Gibt man der Chloridlösung von vornherein einen erheblichen Gehalt an Wasserstoffionen, also an freier Salzsäure, so wird an der Kathode Wasserstoff entladen, ohne eine erhöhte Konzentration von OH' zu hinterlassen. Das gleichzeitig an der Anode entwickelte Chlor findet daher kein OH' , von welchem es im Elektrolyten zurückgehalten würde, es entweicht auch, d. h. der Strom entfernt die Elemente der Salzsäure aus dem Elektrolyten. Sind aber nur noch sehr wenig Wasserstoffionen übrig, oder von vornherein dem Elektrolyten hinzugefügt, so genügen diese nicht zur Bestreitung der kathodischen Wasserstoffentwicklung, zu dieser müssen H' des Wassers hinzugezogen werden, und dann verläuft sie bald wie in anfangs neutraler Lösung, während die Säure im Elektrolyten einen Teil des kathodischen Alkalis neutralisiert. Von diesem aber bleibt noch genug übrig, um das gleichzeitig entstandene Chlor zu binden. Da aber weniger als 2 Äquivalente Alkali auf 2 Mol freien Chlors kommen, muß unentwickelte chloorige Säure im Elektrolyten frei bleiben (S. 349); ein erhebliches Entweichen

¹⁾ Zeitschr. Elektroch. 8, 524 (1902).

²⁾ Ebenda 8, 10 (1902).

Chlor tritt nicht mehr ein. Der Unterschied gegenüber ganz neutraler Lösung ist also darin, daß jetzt nicht nur unmittelbar an der Anode freie untere Säure vorhanden ist, sondern auch im größten Teil des Elektrolyten, daß damit der sekundären Chloratbildung in erheblichem Umfange Gelegenheit gegeben ist, sich zu betätigen. Diese übernimmt also jetzt einen Teil der der anodischen Chloratbildung zugefallenen Aufgabe. Dadurch vermindert und zwar um so stärker, je günstiger das Verhältnis der unterchlorigen Säure Hypochlorit für schnelle sekundäre Chloratbildung ist (vgl. Formel δ , S. 352), Hypochloritkonzentration und zugleich die anodische Sauerstoffentwicklung im Vergleich zu den in neutraler Lösung erreichten Beträgen. Eine Ansäuerung besichert also, da die sekundäre Chloratbildung ohne Stromverluste durch Sauerstoffentwicklung verläuft, die Stromausbeute an Chlorat. Da an glatter Elektrode selbst bei sehr geringer Hypochloritkonzentration nach Fig. 86 eine Sauerstoffentwicklung von 5 bis 10 % stattfindet, so wird hier günstigstenfalls die elektrische Stromausbeute 95 bis 90 % betragen. An platinieren Anoden aber tritt selbst bei schon recht beträchtlicher Hypochloritkonzentration die elektrische Sauerstoffentwicklung auf nur etwa 1 %. Erfahrungsgemäß gelingt es, durch die sekundäre Chloratbildung das Hypochlorit auf den dieser geringen Sauerstoffentwicklung entsprechenden Werten zu halten: es tritt dann so gut wie keine anodische Chloratbildung mehr ein, sondern die Chloratbildung erfolgt fast ganz sekundär. Die Elektrolyse der Chloralkalien liefert jetzt mit etwa 99 % Stromausbeute Chlorat.

Die erforderliche schwache Ansäuerung kann man einer Chloridlösung z. B. durch Bikarbonat¹⁾, Flußsäure²⁾ oder durch Zusatz von Bichromat statt Monochromat erreichen. Am sichersten beherrscht man aber die Verhältnisse, wenn man, nachdem der Strom schon eine erhebliche Hypochloritmenge gebildet hat, dem anfangs neutralen Elektrolyten so viel konzentrierte Salzsäure zusetzt, daß $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ seines Hypochlorits in unterchlorige Säure übergeht. Das ist der Weg, um die von der Theorie erwarteten günstigen Stromausbeuten dauernd zu erzielen³⁾.

Hervorzuheben ist auch, daß bei Gegenwart von Calcium- oder Magnesiumsalzen in neutralen Alkalichloridlösungen an der Kathode Kalk oder Magnesia fällt, und daß diese Alkalientziehung einer Ansäuerung gleichkommt, daß also diese Stoffe der Stromausbeute an Chlorat günstig, der Gewinnung einer möglichst hohen Hypochloritkonzentration aber ungünstig sind⁴⁾.

γ) Ein sehr eigenartiges Gepräge nimmt, wie zuerst F. OETTEL⁵⁾ bei seinen für die Chloridelektrolyse grundlegenden Arbeiten feststellte, der Verlauf der Chloridelektrolyse in alkalischer Lösung an. Fügt man nämlich einer Chloridlösung von vornherein allmählich immer größere Mengen freien Alkalihydrats hinzu, so wird dadurch die maximale Hypochloritkonzentration immer weiter herabgesetzt und der Zeitpunkt, an welchem der stationäre Zustand eintritt, also Hypochloritkonzentration und anodische Sauerstoffentwicklung konstant werden, stellt sich immer früher ein. Schließlich eine starke Alkalichloridlösung durch freies Alkali etwa 0,4 bis 0,5-normale, so sind die im Elektrolyten noch auftretenden Beträge an Hypochloritsauerstoff auf wenige Milligramm herabgegangen, und der Zeitpunkt des Eintritts des stationären Zustandes liegt so nahe beim Beginn der Elektrolyse, daß diese fast von Anfang an eine konstante⁶⁾ Sauerstoffentwicklung und so gut wie ausschließlich Chlorat liefert.

Eine weitere Steigerung der Alkalität vermindert die geringe Hypochloritkonzentration noch langsam weiter und veranlaßt daneben eine allmähliche

¹ D. R. P. 83536 (1894) und 89844 (1896).

² D. R. P. 153859 (1902) und Zeitschr. Elektroch. 10. 781 (1900).

³ Zeitschr. Elektroch. 8, 11 (1902).

⁴ Zeitschr. anorg. Ch. 22, 57 u. ff. (1899).

⁵ Zeitschr. Elektroch. 1, 474 (1894).

⁶ Ebenda 9, 204 (1903).

Erhöhung der anodischen Sauerstoffentwicklung und demgemäß eine Verminderung der Stromausbeute an Chlorat. Der Verlauf der Erscheinungen wird durch nebenstehende Kurvenzeichnung (Fig. 87) erläutert; sie zeigt die in 20 einer chromatfreien 40 g NaCl enthaltenden Lösung bei 6 bis 8° und mit 4 A ($D_A = 0,04$ Amp/qcm) in 1 Stunde entstehenden Mengen Hypochlorit- und Chlorsauerstoff bei verschiedenen Alkaligehalten des Elektrolyten¹⁾.

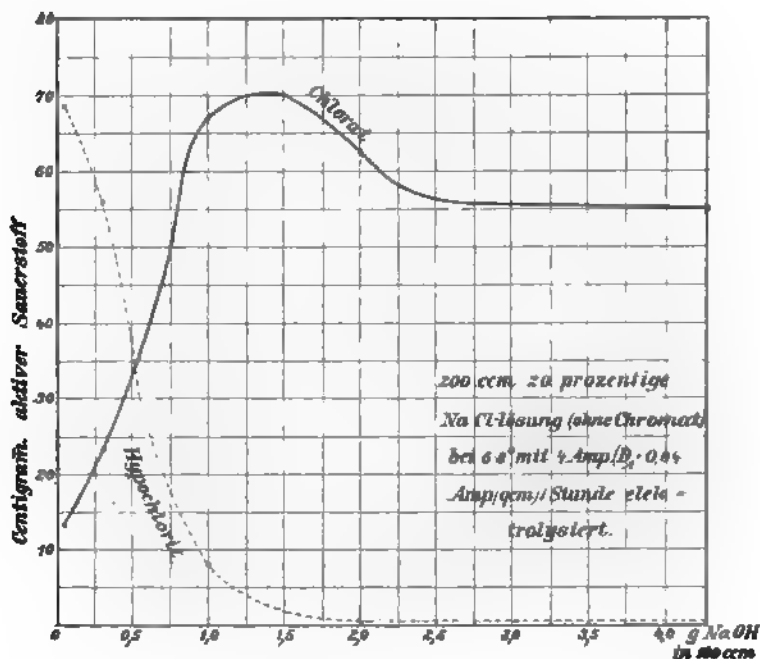


Fig. 87.

Die Deutung dieser Erscheinungen wird man darin suchen, daß offenbar ein kleiner, ursprünglich im Elektrolyten vorhandener Alkaligehalt in der Annäherung der Gleichgewichte (8a), in denen sich die unterchlorigsauren Verbindungen befinden, zuungunsten der HOCl und zugunsten der ClO' verschieben, und die Anlieferung der zur anodischen Chloratbildung erforderlichen ClO' nach Anode im gleichen Sinne wirken muß, wie eine Anreicherung von Hypochlorit im Elektrolyten. Diese kann daher mehr und mehr unterbleiben, eine je größer OH' -Konzentration der Elektrolyt von vornherein besitzt, ohne daß die in der Lösung eintretenden anodischen Vorgänge in ihrem Verlaufe eine weitige Änderung erführen, als daß die im stationären Zustand erforderliche Konzentration früher an der Anode vorhanden ist und damit der stationäre Zustand selbst früher eintritt als dort. Schließlich kann es durch immer weiter Steigerung der Alkalität dahin kommen, daß eine bestimmte, vom Stromgeschiedene Menge Chlor alsbald an der Anode genügend OH' findet, um nahezu vollständig in ClO' überzugehen, welche dann im nächsten Augenblicke unter Chloratbildung entladen werden müssen. Dann werden es nur noch sehr kleinen, mit den ClO' im Gleichgewicht befindlichen Mengen HOCl und Cl_2 sein, welche in den Elektrolyten dringen. Das hier etwa sich ansammelnde Hypochlorit aber kann jetzt ungehindert seine Anionen zur Anode entsenden, wo sie alsbald entladen werden, eine nennenswerte Anreicherung des Hypochlorits kann nicht mehr stattfinden.

¹⁾ Zeitschr. anorg. Ch. 22, 72 (1899).

ine über den gedachten Punkt noch hinausgehende Alkalität führt mehr in die Anode, als zur Umsetzung mit Chlor und zur Neutralisation der bei anodischen Chloratbildung entstehenden H' erforderlich ist; es werden dann Cl' und ClO' an der Anode immer mehr OH' entladen zu Sauerstoff, wodurch die Stromausbeute an aktivem Sauerstoff immer weiter unter 66,7% sinken muß.

Diese Auffassung könnte insofern Bedenken erregen, als die Frage entsteht, ob wirklich in stärker alkalischer Lösung Cl' zu freiem Chlor entladen werden kann, da ja aus $1/1$ -normaler Alkalilösung an glattem Platin bei $-0,86$ Volt, an platinierter Anode schon bei $-0,66$ Volt anodische Sauerstoffentwicklung beginnt, und das Chlorpotential gegen $1/1$ - n - $NaCl$ um $0,5$ bzw. $0,7$ Volt höher liegt. Tatsächlich gibt auch z. B. eine Stromdichte $D_A = 0,017$ Amp/qcm an frisch platinierter Anode in $1/1$ - n -alkalischer $3,6$ - n - $NaCl$ -Lösung zunächst nur Sauerstoff, und ähnliches tritt an solcher Anode auch in $1/1$ - n -alkalischer Hypochloritlösung auf²⁾. Von den hier in Rede stehenden Anodenvorgängen erfordert hauptsächlich die Sauerstoffentwicklung aus alkalischer Lösung für ihren Beginn ein niedriges Anodenpotential. Wir wissen aber schon (S. 185), wie stark die anodische Sauerstoffentwicklung von selbst während ihres Verlaufes das zur Durchführung erforderliche Anodenpotential steigert. Erst dadurch gelangt man auf die zur ClO' - bzw. Cl' -Entladung erforderlichen Beträge.

Die Wirkung dieser Potentialsteigerung zeigen folgende, bei verschiedenen, die Zeit an einer platinieren Anode von 14 qcm konstant gehaltenen Potentialen durchgeführte Elektrolysen einer $1/1$ - n -alkalischen $3,6$ - n - $NaCl$ -Lösung³⁾:

Anodenpotential in Volt	Stromstärke in Ampere	Versuchsdauer in Std.	% Stromausbeute an		
			gesamtem aktivem Sauerstoff	Hypochlorit- sauerstoff	Chlorat- sauerstoff
$-0,81$	sehr klein	22	—	0,0	—
$0,3$ bis $0,99$	$0,016$	22	—	0,9	—
$1,2$ bis $1,23$	$0,28$ bis $0,14$	21	$3,2$	$2,6$	$0,6$
$1,08$ bis $1,312$	$0,5$ bis $0,4$	6	$16,4$	$8,2$	$8,2$

Die Stromdichte beim letzten Versuch betrug etwa $0,03$ Amp/qcm. Bei $0,067$ Amp/qcm wurde eine Stromausbeute von 30% erhalten und jetzt wiegt im erzeugten aktiven Sauerstoff der Chlorsauerstoff bedeutend.

Bei tief unter dem Chlorpotential (welches gegen $3,6$ - n - $NaCl$ etwa $-1,35$ Volt beträgt) liegenden Anodenpotentialen entsteht also kaum oder gar nicht freier Sauerstoff im Elektrolyten. Man muß dem Chlorpotential schon auf 1 Volt Centivolt nahekommen, damit eine etwas größere Stromausbeute an aktivem Sauerstoff sich ergibt. Daß dies überhaupt noch unter dem Chlorpotential der Fall ist, darf nicht als im Widerspruch zu der Annahme aufgefaßt werden, daß hier der primäre Vorgang die Chlorentladung ist. Diese kann ja, wie wir oben sahen, auch unter dem der Sättigung der Anodenlösung mit freiem Chlor entsprechenden Chlorpotential stattfinden und führt dann zu geringeren Konzentrationen an freiem Chlor dicht an der Anode. Die hier vorhandenen OH' wirken ja depolarisierend auf die Chlorentladung einwirken und von einer in Freiheit gesetzten Chlormenge nur kleine Anteile im freien Zustande bestehen. Je höher das Anodenpotential steigt, eine um so höhere Konzentration an freiem Chlors an der Anode entspricht ihm, um so mehr Cl' müssen entladen werden, damit dadurch an der Anode die OH' so weit verbraucht werden,

¹⁾ Zeitschr. Elektroch. 9, 203 (1903).

²⁾ Ebenda 8, 670 (1902).

³⁾ Zeitschr. Elektroch. 9, 201 (1903).

wie es dieser Konzentration des freien Chlors entspricht. In alkalischer Lösung kann daher mit steigendem Anodenpotential auch unter dem Chlorpotential immer größeren Stromanteilen Chlorentladung stattfinden.

Die obigen Versuche zeigen weiter, daß in je geringerem Maße die Entladung an den Entladungsvorgängen teilnimmt, eine um so geringere Rolle entstandenen Chlorsauerstoffverbindungen das Chlorat spielt. Da bei äquivalenter Konzentration von ClO' und Cl' (vgl. Fig. 85) das zur Entladung der ClO' -Anionen, also zur anodischen Chloratbildung, erforderliche Potential niedriger als das zur Entladung von Cl' , so ergibt sich, daß je tiefer das Anodenpotential unter dem Chlorpotential liegt, um so höher die zur anodischen Chloratbildung erforderliche ClO' -Konzentration an der Anode sein muß. Da nun aber bei tieferen Anodenpotentialen gerade die zur ClO' -Bildung zunächst erforderliche Chlorentladung immer schwächer ist, reicht das entstehende ClO' immer weniger zur Entladung aus und kann daher gerade bei niederen Potentialen am besten zur Chloratbildung dienen.

Würde aber, was man anfangs vielfach erörtert hat, das Chlorat in alkalischer Lösung unmittelbar aus Cl' und OH' entstehen, so wäre es, wie oben (S. 31) dargelegt, wahrscheinlich, daß die Chloratbildung um so mehr überwiegen würde, je niedriger das Anodenpotential ist.

An glatten Platinanoden wird auch in stärker alkalischer Lösung die Chlorentladung erforderliche Potential schon sehr bald zu Beginn der Elektrolyse erreicht, da an solchen Anoden die Sauerstoffentwicklung, welche ja zunächst einsetzen muß, das Anodenpotential sehr schnell und sehr stark in die Höhe treibt. An einer glatten Platinanode liegt in der Tat das Anodenpotential in $1/1$ - n -alkalischer Chloridlösung bei dem gleichen Werte wie in der gleichen aber neutralen Chloridlösung bei derselben Stromdichte¹⁾. Es besteht also hier durchaus die Möglichkeit der Chlorentladung und der sofortigen Weiterentladung der entstehenden ClO' -Ionen. Die Dinge liegen hier ganz ähnlich, wie sie oben (S. 31) bei der Nitrobenzolreduktion dargelegt wurden. Das hier zunächst entstehende Nitrobenzol muß, weil es leichter reduzierbar ist als Nitrobenzol, bei dem bestimmten Kathodenpotential alsbald weiter reduziert werden. Ebenso müssen bei dem durch die Chlorentladung gegebenen Potential auch leichter entladbaren ClO' -Ionen, wenn sie an der Anode vorliegen, sofort der Einwirkung des Stromes unterliegen, und zwar um so vollständiger, je tiefer das Anodenpotential liegt. Da dieses an glatter Anode sehr viel höher liegt als an platinierter Anode, bleibt an solcher unter gleichen Bedingungen eine betragsmäßig höhere Hypochloritkonzentration im Elektrolyten bestehen als an jener. In 200 ccm einer $1/1$ - n -alkalischen 3,6- n - $NaCl$ -Lösung wurde bei 17° gefunden²⁾:

Anode	Stromstärke in Amp.	D_A in Amp/qcm	Versuchsdauer in Std.	Sauerstoffentwicklung in %	Chloratsauerstoff in g	Hypochloritsauerstoff in g
platinisiert	2,0	0,067	7 $\frac{1}{4}$	70	1,136	0,00
glatt	2,0	0,067	6 $\frac{1}{4}$	58	1,639	0,00
glatt	0,5	0,017	24	58	1,586	0,00

Die Erscheinungen treten also ganz so ein, wie es der Vorstellung entspricht, daß auch in stärker alkalischer Lösung dieselben Anodenvorgänge wie in neutraler Lösung bei der Chloridelektrolyse sich abspielen. Ein wichtiger Unterschied beider Fälle besteht aber darin, daß die zur Chloratbildung erforderliche Konzentration in neutraler Lösung aus dem Elektrolyten heraus an die

¹⁾ Zeitschr. Elektroch. 6, 424 (1900).

²⁾ Zeitschr. Elektroch. 9, 203 und 204 (1903).

in alkalischer Lösung aber an der Anode nur durch eine Änderung der Stromdichte selbst und die dadurch bedingte Potentiallage geschaffen werden. Diese große Verschiedenheit der Wege, auf denen das zur Chloratbildung des Material, die Anionen ClO' , an die Anode gelangt, bringt es mit sich, daß die Wirkung der äußeren Versuchsbedingungen auf die Chloratbildung in neutraler und alkalischer Lösung eine sehr verschiedenartige sein kann. Daß die Wirkung der Stromdichte, welche dort die Hypochloritkonzentration erhöht, sie in alkalischer Lösung vermindert, zeigen schon die zuletzt angeführten Versuchsergebnisse. Noch stärker tritt der Unterschied bezüglich des Einflusses der Temperatursteigerung hervor. Diese vermindert ja in neutraler Lösung die maximale Hypochloritkonzentration (S. 364). Das Potential einer sauerstoffentwickelnden Anode wird bei gesteigerter Temperatur aber stark herabgedrückt, es muß gleichzeitig die Stromausbeute an aktivem Sauerstoff in stärker alkalischer Lösung abnehmen, und es müssen immer größere Mengen Hypochlorit in der

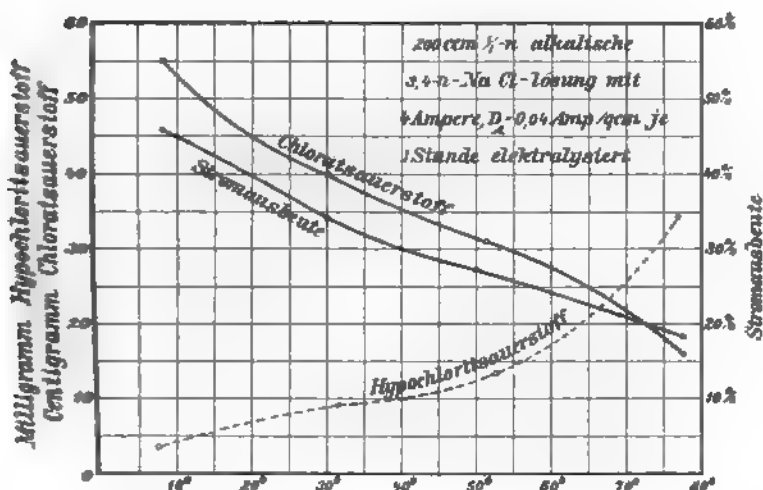


Fig. 88.

ig verbleiben. Diesen Tatbestand zeigen die Kurven in Fig. 88¹⁾, welche bei verschiedenen Temperaturen nach je einstündiger Elektrolyse von 200 ccm $\frac{1}{2}$ -n-alkalischen 3,4-n-NaCl-Lösung mit 4 Ampere ($D_A = 0,04$ Amp/qcm) erhaltenen Mengen Hypochlorit- und Chloratsauerstoff angeben, und zwar die ersten in Milligramm, die letzteren in Centigramm, und außerdem die Stromausbeuten. 2) Besondere Erwähnung verdient noch das Verhalten der Alkalischmelzungen bei der Elektrolyse an Kohleanoden²⁾; während alle eingehend erörterten Erscheinungen an Platinelektroden beobachtet sind. Der wichtigste Unterschied der Kohlenelektroden von den Platinelektroden besteht darin, daß jene stets porös, diese aber massiv sind. Während also die Elektrolyse an diesen stattfindet, und man bei ihnen stets in der Lage ist, durch geeignete Rührvorrichtungen allzu weitgehende Verarmungen an den abzuscheidenden Ionen zu verhindern, findet hier die Elektrolyse auch reichlich in den Poren statt. Der in diesen befindliche Elektrolyt aber verarmt sehr bald an Chlorid und kann diese nur durch zuwandernde oder zudiffundierende Cl' , also sehr langsam, ergänzen. Bei Benutzung von Kohleanoden werden es also stets viel verdünntere Chloridlösungen als der angewandte Elektrolyt sein, welche

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Ch. 22, 73 (1899).

²⁾ L. SPRÖSSER, Zeitschr. Elektroch. 7, 971, 987, 1012, 1027, 1071, 1083 (1901).

der Elektrolyse tatsächlich unterliegen. Werden nun z. B. anfangs 0,5% Lösungen an glatten Platinanoden elektrolysiert, so steigt, wie zu erwarten, die Sauerstoffentwicklung sehr schnell auf etwa 33,3% an. Auch hier bleibt diesem Werte zunächst konstant. Wird aber das Chlorid immer weiter in der Lösung verbraucht, so steigt der zur Sauerstoffentwicklung benutzte Teil der Stromarbeit allmählich über 33,3% hinaus. Sehr wahrscheinlich es jetzt Hydroxylionen des Wassers, welche neben Cl' und ClO' entladen. Man kann das daraus schließen, daß bei sehr geringer Chloridkonzentration unter sonst gleichen Bedingungen bei höherer Temperatur, wo ja die Dissoziation des Wassers an Umfang zunimmt, die anodische Sauerstoffentwicklung, an glatten Anoden, schneller und erheblicher über den Betrag von 33,3% geht als bei gewöhnlicher Temperatur¹⁾.

An einer Kohleanode wird also auch die Elektrolyse einer starken Lösung so verlaufen, daß sich bald die Sauerstoffentwicklung auf einen erheblichen Umfang annimmt, früher konstant wird als für die Elektrolyse an einer Platinelektrode.

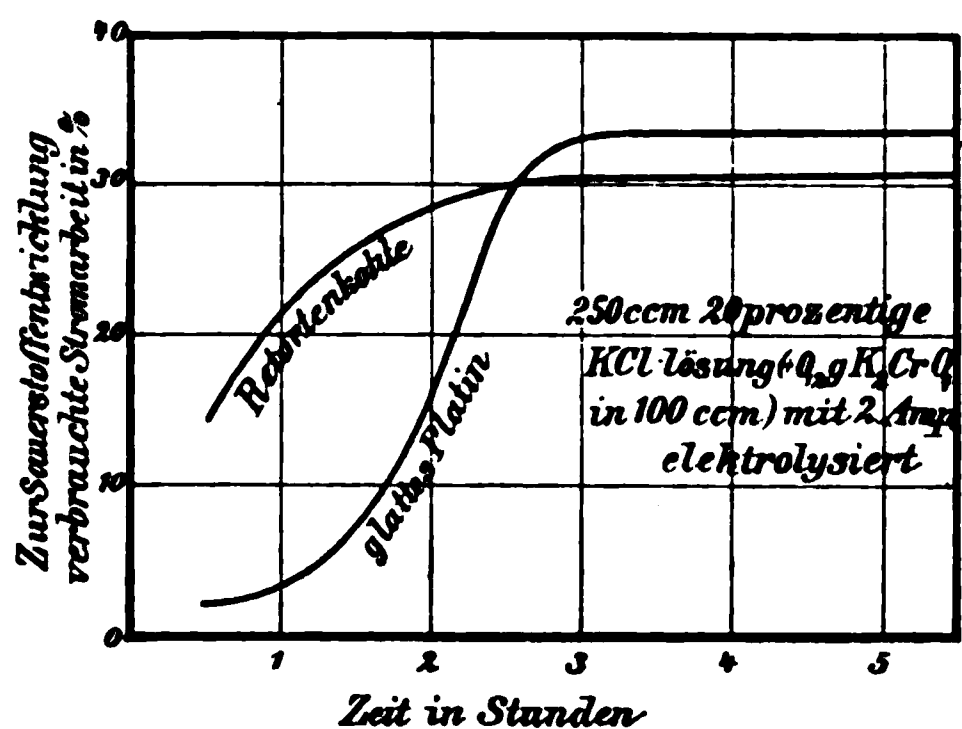


Fig. 89.

Die Sauerstoffentwicklung an einer Kohleanode beginnt also früher konstant wird als für die Elektrolyse an einer Platinelektrode. Dementsprechend beginnt die Chloratbildung dort eher als an einer Platinelektrode. Hypochlorit kann also bei der Elektrolyse an einer Kohleanode nicht so gut mit so guter Ausbeute wie bei der Elektrolyse mit einer Platinelektrode erhalten werden. Die nebenstehende Fig. 89 gibt einen Vergleich des zeitlichen Verlaufes der Sauerstoffentwicklung an Kohle- und Platinanoden.

Bei der Elektrolyse von 250 ccm einer 20 g KCl in 100 ccm haltenden, neutralen, chromathaltigen Lösung mit 2 Amp., $D_A = 0,043$ A/qcm am Platin, 0,033 Amp/qcm an der Kohle. Am Platin stieg dabei die Hypochloritkonzentration auf 0,42 g, an der Kohle aber nur auf 0,2 g. Bei höherer Temperatur steigt auch an Kohlen, ganz wie bei der Elektrolyse sehr verdünnter Chloridlösungen an Platin, die anodische Sauerstoffentwicklung erheblich über $\frac{1}{3}$ der Stromarbeit hinaus.

Der somit bei der Chloridelektrolyse an Kohleanoden reichlich frei werdende Sauerstoff entweicht nun nicht vollständig als solcher, sondern greift die Kohle lebhaft an, indem er sie wesentlich zu Kohlensäure, daneben aber zu anderen Oxydationsprodukten verbrennt. Die entstehende Kohlensäure wird bei der ohne Diaphragma ausgeführten Chloridelektrolyse zum kleineren Teil meist geht sie unter Bikarbonatbildung in den Elektrolyten, säuert diesen und veranlaßt also Verminderung seines Hypochloritgehaltes.

Bei dem Angriff der Anodenkohlen durch elektrolytischen Sauerstoff, wie früher (S. 228) dargetan wurde, neben der chemischen Verbrennung auch eine mechanische Zerstörung statt. Diese bleibt auch bei der Chloridelektrolyse aus und kann manchmal bei sehr ungleichförmigen, zumal sehr weichen Kohlen einen viel stärkeren Gewichtsverlust der Anoden durch abfallende Teilchen hervorrufen, als es der auf dem chemischen Angriff des Sauerstoffs beruhende Gewichtsverlust ist.

Da das Chlor die Kohleanoden nicht merklich angreift²⁾, so erfolgt ihr Angriff bei der Chloridelektrolyse wesentlich nur insofern, als an den Anoden Sauerstoff frei wird.

¹⁾ Zeitschr. Elektroch. 9, 197 (1903). Bei 50° und $D_A = 0,017$ Amp/qcm beträgt die Sauerstoffentwicklung etwa 50%, wenn der Elektrolyt in bezug auf Chlorid auf 0,1-n herabgegradet ist.

²⁾ Im Großbetriebe treten, wenn man freies Chlor an Anoden aus amorpher Kohle entwickelt, in ihm Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Hexachlorkohlenstoff, Hexachlorbenzol ähnliche Verbindungen spurenweise auf und können durch Kondensation gewonnen werden.

Entwicklung stattfindet. Diese hängt aber bei gegebenem Elektrolyten vor allem von dem Grade und der Art der Porosität der Kohlen ab. Ist die Porosität einer Kohle eine geringere, so wird eine gegebene Stromdichte leicht nicht genug des dann besonders langsam eindiffundierenden Chlorids in den Poren finden, der Strom wird dann auch zum Teil bis in die äußere Oberfläche der Kohle vordringen, und die Elektrolyse wird mehr oder weniger von dem Innern der Kohle an ihre Oberfläche verlegt. Je mehr dies aber der Fall ist, um so mehr werden sich die Erscheinungen denen nähern, die an einer Platinanode eintreten würden, um so mehr wird der stets von der Kohle dem Elektrolyten erteilte Bikarbonatgehalt auch die Sauerstoffentwicklung an der Elektrode herabdrücken. Bei starker Porosität der Kohle aber wird der in den Poren dem anlangenden Strom zunächst sich bietende Elektrolyt für den Bedarf des Stromes ausreichen. Da aber hier eine sehr verdünnte Chloridlösung zur Elektrolyse gelangt, so wird leicht neben den wenigen Cl' auch HCO_3' des Bikarbonats oder OH' des Wassers mitentladen. Die anodische Sauerstoffentwicklung wird viel größer als im erst gedachten Falle. Man übersieht übrigens, daß man durch hinreichende Steigerung der Stromdichte das Verhalten einer sehr porösen Kohle demjenigen einer weniger porösen nähern kann.

Auch bei gleichem Grade der Porosität können ähnliche Unterschiede im Verhalten von Kohlenanoden bei wechselnder Form der Poren eintreten, indem zahlreiche feinere Poren offenbar günstiger wirken als weniger aber größere und leicht zugängliche Poren.

Diese Umstände bedingen nun nicht allein den Verlauf der Chloridelektrolyse an Kohlenanoden, sondern auch deren Haltbarkeit im Gebrauch. Wie wir noch sehen werden, benutzt man zurzeit allgemein Kohlenanoden in der Technik besonders bei den zur Darstellung von Chlor betriebenen elektrolytischen Verfahren. Die Erfahrung hat gelehrt, daß das Verhalten der Kohlen bei dieser Arbeitsweise dem bei der Chloridelektrolyse ohne Diaphragma völlig parallel läuft. Diese gestattet nun auch ein sehr einfaches Verfahren, um verschiedene Anodenkohlen nach ihrer Haltbarkeit bei der Chloridelektrolyse zahlenmäßig miteinander zu vergleichen.

Zu diesem Behufe elektrolysiert man mit einer Anode aus der zu untersuchenden Kohle eine neutrale, mit Chromat versetzte Chlornatriumlösung, zweckmäßig bei 60° in einem verschlossenen, das Auffangen der vom Strome entwickelten Gase gestattenden Gefäße. Gleichzeitig befinden sich ein Knallgas- und ein Kupfer-Coulometer im Stromkreis. Durch zeitweisen Vergleich der aus ersterem und aus der Chloridlösung entweichenden Gase ermittelt man in verschiedenen Stadien der Elektrolyse die Stromausbeute (S. 42) und bestimmt deren mittleren Wert während der über mehrere Stunden auszudehnenden Elektrolysendauer. Am Schluß bestimmt man die in der Lösung vorhandene Menge an aktivem Sauerstoff und findet durch deren Vergleich mit der im Kupfer-Coulometer niedergeschlagenen Kupfermenge die Stromausbeute an aktivem Sauerstoff. An Platinanoden müssen die auf beiden Wegen ermittelten Stromausbeuten die gleichen sein. An Kohlenanoden aber tritt zwischen beiden eine Differenz auf, welche daher rührt, daß hier ein Teil des an der Anode nicht zur Entwicklung von Sauerstoffgas verbrauchten Stromes nicht aktiven Sauerstoff liefert, sondern die Anode verbrennt. Diese Differenz wird also die auf die Zerstörung der Anode aufgewandte Stromarbeit ergeben und ein Maß der Haltbarkeit der betreffenden Kohle bei der Chloridelektrolyse sein. Wenn man 250 ccm einer Lösung, welche 50 g reines $NaCl$ und 0,5 g K_2CrO_4 enthalten, 6 Stunden mit 2,1 Ampere und jedesmal einer $7,0 \times 4,5$ qcm großen, zwei gleichen Kathoden gegenüberstehenden Kohlenanode bei 60° elektrolysiert, so gewinnt man nach diesem Verfahren einen zahlenmäßigen Ausdruck für die Angreifbarkeit der als Anode benutzten Kohlenart bei der Chloridelektrolyse. In der folgen-

den Übersicht sind die in solcher Weise für eine Reihe sehr verschiedener nisch gebrauchter Anodenkohlen gefundenen Ergebnisse zusammengestellt; an dem sind die Kohlen durch ihre Porosität und ihren Aschengehalt gekennzeichnet

Bezeichnung der Kohle	Poren- volumen in % des Gesamt- volumens	Aschen- gehalt	% Anteil der anodi- schen Stromarbeit benutzt zur		Nach Behandlung 870 Amp/Std. bei Elektrolyse 60° Chloridlösungen der Gewichtsver- änderung durch Oxydation	
			Erzeugung von aktivem Sauerstoff	Zerstörung der Anoden- kohlen		der Abf.
1. Acheson-Graphit	22,9	0,8	69	7,5	—	—
2. Künstlicher Graphit von Le Carbone, Paris	23,2	3,0	54	16	—	—
3. Retortenkohle, sehr dicht, von blättrigem Gefüge	11,2	0,4	63	12	7,3 g	3,7
4. Retortenkohle, dicht, feinkörnig	12,6	2,3	52	24	10,4 g	3,4
5. Künstliche Kohle, weich, dicht	22,2	1,8	61	20	—	—
6. Künstliche Kohle, sehr feinkörnig, hart	21,1	2,3	56	27	13,0 g	10,6
7. Künstliche Kohle, äußerst hart	—	6,1	45	31	—	—
8. Künstliche Kohle, sehr hart	22,5	1,1	46	37	16,0 g	5,1
9. Künstliche Kohle, weich und leicht be- arbeitbar	27,8	4,2	44	41	16,1 g	32,1

Von allen hier angeführten Kohlen erscheint also der Acheson-Graphit die Chloridelektrolyse am besten geeignet¹⁾. Andererseits zeigt sich, wie es begründet wurde, die Angreifbarkeit der Kohlen nicht parallel dem Gesamtbetriebe der Porosität, und man sieht ferner, daß an vielen Kohlen bei der Elektrolyse eine starke Chloridlösung bei 60° mehr als die Hälfte des Stromes zur Entwicklung des Sauerstoffes bzw. die Kohlen verbrennenden Sauerstoffs verbraucht wurde. Hier ist eine sehr bedeutende Verdünnung der in den Poren zur Elektrolyse gelangenden Chloridlösung erforderlich.

Wenn man sagt wurde, daß Kohlen an sich so gut wie ganz unangreifbar sind, so bedarf das einer Einschränkung für solche Kohlen, wie sie durch Brennen noch reichlichere Mengen Bitumen, also auch Sauerstoff, enthalten. Aus derartigen Kohlen entstehen unter Chloridwirkung chlorierte Produkte, im Sinne der allgemeinen Gleichung



Äquivalente Chlor, welche verschwinden, 1 Äquivalent Sauerstoff. Bei der Alkalichloridelektrolyse ohne Diaphragma bei 60° werden die Kohlen der Elektrolyt alkalisch werden. Dadurch kann man die Angreifbarkeit solcher Kohlen ermitteln. Ganz das gleiche Verhalten zeigen, denen man ihre Porosität durch Tränken mit einer Chloridlösung zu nehmen gesucht hat, was oft geschehen ist.

b) Elektrolytische Herstellung von Bleichlaugen (Hypochloriten).¹⁾

Die Möglichkeit, bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen zu Hypochloriten zu gelangen, benutzt man schon seit längerer Zeit technisch mit Rücksicht auf die altbewährten bleichenden Eigenschaften der Hypochlorite. Vor den auf rein chemischem Wege mittels Natronhydrat und Chlor oder durch Auflösen von Chlorkalk dargestellten Bleichlaugen haben die aus neutralen Alkalichloridlösungen elektrolytisch gewonnenen Hypochloritlösungen den Vorzug, daß sie keinen Alkaliüberschuß enthalten, während in jenen, sei es der Haltbarkeit des Eau de Javelle wegen, sei es aus dem Chlorkalk herstammend, freies Alkali zugegen ist. Dieses greift aber stets die Faser an. Hierzu kommt, daß beim Bleichen mit Chlorkalk häufig organische Kalkverbindungen sich in der Faser niederschlagen und durch nachträgliche Behandlung mit verdünnter Säure entfernt werden müssen, wodurch ebenfalls die Faser etwas in ihrer Festigkeit vermindert wird. Für feinere Bleicherei wird daher die elektrolytische Bleichlauge der Chlorkalkbleichlauge vorgezogen, obwohl sie nicht billiger ist als diese.

Ein Nachteil der elektrolytischen Darstellung der Hypochlorite liegt darin, daß diese dabei nicht in beliebiger, sondern nur in beschränkter Konzentration und unter Aufbietung eines großen Salzüberschusses dargestellt werden können, und daß gerade die höchsten noch erreichbaren Konzentrationen nur mit erheblichen Stromverlusten und unter besonderen Bedingungen, wie bei sehr tiefer Temperatur oder an platinieren Anoden, erreicht werden können, d. h. unter Bedingungen, deren Innehaltung die Fabrikation erheblich verteuern müßten, wenn sie technisch zur Anwendung käme.

Die elektrolytische Herstellung von Bleichlaugen aus Alkalichloridlösungen kann daher einerseits sehr großen Tagesbedürfnissen an Hypochlorit kaum genügen. Andererseits kann sie da nicht angewendet werden, wo hohe Hypochloritgehalte, etwa von 50 bis 80 g bleichendem Chlor im Liter verlangt werden. Dieses Bedürfnis kann z. B. dort eintreten, wo Bleichlaugen unmittelbar dem Holländer der Papierfabriken zugeführt und trotz der hier eintretenden starken Verdünnung der ganzen Lauge einen beträchtlichen Bleichwert erteilen sollen. In solchen Fällen haben große Papierfabriken Nordamerikas angefangen, zu einer indirekten elektrolytischen Herstellung von Bleichlaugen überzugehen, indem sie solche durch Einleiten von elektrolytisch gewonnenem Chlor in Kalkmilch bereiten. Hiervon soll später die Rede sein (S. 408). In der Papier- und Zellstoffbereitung machen sich zudem die oben angeführten Mängel der Bleiche mit alkalischen Calciumhypochloritlösungen kaum bemerkbar.

Andererseits aber braucht die feinere Bleicherei recht verdünnte Bleichlaugen. In den Wäschereien und Baumwollbleichereien genügen Bleichlaugen mit 1 bis 3 g bleichendem Chlor im Liter. Gerade auf diesen Gebieten hat sich daher die Elektrolyse der Alkalichloridlösungen ein großes Feld erobert. Da auch für die Strohstoff- oder Zellstoffbleicherei die durch Elektrolyse leicht zu erreichenden Hypochloritkonzentrationen von 8 bis 10 g Chlor im Liter ausreichen, hat auch hier die elektrolytische Gewinnung der Bleichlauge weite Verbreitung gefunden. Da sie nur verdünnte, zumeist auch mehr oder weniger veränderliche Lösungen liefert, deren Transport nicht verlohrend wäre, so wird sie stets am Orte der Verwendung durchgeführt.

Nach der Theorie sind die günstigsten Bedingungen, um mit tunlichst hoher Stromausbeute Hypochlorit darzustellen, die, daß man eine recht konzentrierte, möglichst neutrale, kalk- und magnesiafreie, aber chromathaltige Chloridlösung bei tiefer Temperatur mit recht hoher Stromdichte elektrolysiert unter Benutzung von Platinelektroden. Für die Technik muß aber die Innehaltung der Arbeitsbedingungen auch mit einem Mindestmaß von Kosten verknüpft sein. Man hat also nicht

¹⁾ V. ENGELHARDT, Hypochlorite und elektrische Bleiche, Halle bei W. KNAPP (1903).

allein auf die günstigste Stromausnutzung zu sehen, sondern man muß auch anderen erforderlichen Aufwände, wie z. B. Salzverbrauch oder Kosten der Leitung zu vermindern suchen, und man sieht, daß die theoretisch günstigsten Bedingungen keineswegs auch die technisch billigsten sind. Um aber diese zu finden oder sie jenen doch tunlichst zu nähern, bedarf es natürlich auch eines genauen theoretischen Erkenntnis des ganzen Prozesses.

Der zu benutzende Elektrolyt wird der Billigkeit wegen ausschließlich Kochsalz hergestellt. Für die zu wählende Konzentration kommt in Betracht, daß die Zunahme der Stromausbeute mit der Steigerung des Chloridgehaltes nicht im gleichen Schritt hält, sondern langsamer als diese fortschreitet, wie auch schon ein Blick auf die Tabelle auf Seite 364 lehrt. Es wird daher sehr auf die Kosten von Salz und elektrischer Energie am Betriebsort ankommen, welche Salzkonzentration die günstigste sein wird.

Die folgende, auf der Angabe technischer Betriebsergebnisse fußende Zusammenstellung¹⁾ wird dies erläutern²⁾. Es handelt sich um Ermittlung der Kosten für Salz und Energieverbrauch, welche für die Herstellung von Bleichlauge mit 10 g bleichendem Chlor im Liter in einem bestimmten (dem Kellnerschen) Apparat herzustellen ist.

Der Elektrolyt enthält kg Salz in 100 Liter	Die Stromausbeute beträgt dabei	Kilowattstunden für 1 kg bleichendes Chlor	Kosten von 1 kg bleichendes Chlor			
			1 kg Salz 1 Pfennig		1 kg Salz 5 Pfennig	
			1 Kilowattstunde		1 Kilowattstunde	
			1 Pfennig	5 Pfennig	1 Pfennig	5 Pfennig
6,3	44,5	10,3	16,6	57,8	42,0	83,0
10,0	59,0	7,2	17,2	46,0	57,2	86,0
15,0	66,0	6,2	21,2	46,0	81,2	106,0
20,0	71,0	5,7	25,7	47,5	105,7	137,5

Es ist also nur bei niedrigem Salz- und hohem Kraftpreis die Benutzung stärkerer Salzlösungen im gedachten Falle ökonomisch, meist wird die Benutzung verdünnterer Salzlösungen das Richtige sein. Bei annähernd gleich sich ergebenden Kosten bevorzugt man die konzentriertere Chloridlösung, weil bei Benutzung einer solchen, der Theorie gemäß, der Hypochloritgehalt stets schneller den gewünschten Wert erreicht als bei einer verdünnteren, bei welcher Sauerstoffentwicklung und Chloratbildung eher einsetzen. Gewöhnlich arbeitet die Technik mit 10 bis 12prozentiger Kochsalzlösung.

Das natürlich vorkommende Steinsalz ist stets ziemlich reich an Calcium- und Magnesiumchlorid. Würden diese in den Elektrolyten übergehen, so würden starke Krusten von Kalk- und Magnesiahydrat auf der Kathode bald erhebliche Übergangswiderstände bilden, der Elektrolyt würde entsprechend viel freie unterchlorige Säure neben Hypochlorit enthalten, daher sehr unbeständig sein, und die Ausbeute an Hypochlorit wäre schlecht. Es ist deshalb erforderlich, die Lösung eines rohen Steinsalzes zu reinigen, was durch einen geeigneten Sodazusatz und darauffolgende Klärung von den ausgeschiedenen Karbonaten leicht erreicht wird, oder von vornherein einigermaßen reines Chlornatrium anzuwenden³⁾. Die völlige Abwesenheit von Kalk- und Magnesiasalzen wird technisch nie erreicht.

¹⁾ Nach V. ENGELHARDT, Hypochlorite und elektrische Bleiche, S. 167.

²⁾ Dabei ist der Bleichwert einer Lauge in Gramm bleichendem Chlor statt, wie in den vorausgehenden theoretischen Erörterungen, als Hypochloritsauerstoff angegeben. Da zwischen beiden nach der Beziehung $35,45 : 8$, d. h. $1 \text{ g bleichendes Chlor} = 0,226 \text{ g Hypochloritsauerstoff}$, die Umrechnung leicht geschehen kann, und die Ausdrucksweise nach „bleichendem Chlor“ nun einmal in der Technik die allgemeine ist, soll sie bei den Angaben dieses Abschnitts beibehalten bleiben.

³⁾ F. OETTEL, Zeitschr. Elektroch. 7, 315 (1900).

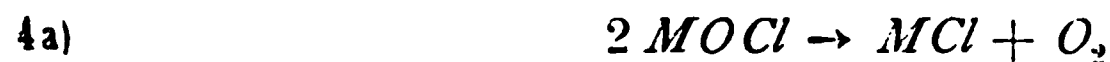
Ausbildung von dünnen Kalk- und Magnesiakrusten auf der Kathode tritt allmählich immer ein, zu ihrer Beseitigung genügt aber eine kurze Umdrehung der Stromrichtung. Auch die stets bei elektrolytisch hergestellten Bleichlaugen zu beobachtende Veränderlichkeit hängt zumeist hiermit zusammen, andererseits aber auch die anfangs¹⁾ als sehr rätselhaft erschienene Eigenschaft elektrolytisch hergestellter Bleichlaugen, energischer zu wirken als aus Chlorkalk hergestellte Laugen von gleichem Oxydationswert. Das Rätsel löste sich aber sehr einfach durch die Feststellung²⁾, daß die aus Chlorcalcium elektrolytisch hergestellten Bleichlaugen freie unterchlorige Säure enthalten, die angesichts des dadurch bedingten höheren Oxydationspotentials schneller bleichende Wirkung betätigen als es eine alkalische Hypochloritlösung tut. Die kathodische Kalkausscheidung befördert also bei der Elektrolyse in derselben Weise die Bleichwirkung, wie es eine schwache Ansäuerung von Chlorkalklösungen mit deren Hilfe man schon seit lange diese „aktiviert“ hat³⁾.

Die durch Magnesiasalz hervorgebrachten Störungen haben auch, wie hier zu sehen ist, schaltet sei, die erfolgreiche Durchführung eines von HERMITE in der ersten Phase der technischen, elektrolytischen Hypochloritdarstellung verfolgten Gedankens teilt, durch Elektrolyse von Meerwasser eine Desinfektionsflüssigkeit für städtische Abwässer herzustellen⁴⁾. Bei kurz dauernder Elektrolyse kann hierbei der Elektrolyt nur einen Gehalt an freiem Chlor erhalten, während an der Kathode die kaum lösliche Magnesia abscheidet. Mit fortschreitender Stromwirkung tritt dann bei allmählicher Beseitigung der Magnesia immer mehr unterchlorige Säure und Hypochlorit in der Lösung entstehen. Diese bleibt aber höchst ungenügend, die Wirkung der unterchlorigen Säure im elektrolysierten Meerwasser beschränkt sich stets teilweise auf ihr eigenes Salz erstrecken und dies in Chlorat überführen, und nur zum anderen Teil für die Zerstörung mancher nicht immer leicht angreifbarer Stoffe städtischer Abwässer in Frage kommen. Andererseits ist bei verdünnten Chloridlösungen wie das Meerwasser, mit 3,5 % Gesamtsalz und 2,7 % Chlornatrium, die Hypochloritdarstellung höchst unvorteilhaft.

Was nun schließlich für den Elektrolyten zur Herstellung von Bleichlaugen ein Chromatzusatz anlangt, so hat sich herausgestellt⁵⁾, daß seiner Anwendung keine Bedenken entgegenstehen, da das Chromat durch Waschen dem Bleichgut vollständig wieder entzogen werden kann.

Sind damit die für die Art des zur technischen Hypochloritdarstellung geeigneten Elektrolyten maßgebenden Gesichtspunkte gewonnen, so handelt es sich bei der Einrichtung des Apparates noch wesentlich darum, die Bedingungen der Erzeugung hoher Stromdichte und niederer Temperatur, welche ja miteinander im Widerstreit stehen, zu versöhnen. Dies ist nur dadurch möglich, daß man während der Elektrolyse die Lauge dauernd oder zeitweise kühlt.

Für die Apparatenkonstruktion ist schließlich noch eine weitere Eigenschaft des Hypochlorits von Wichtigkeit. Seine Lösung wird nämlich durch Metalloxyde, besonders die des Kobalts, Nickels, Kupfers, weniger durch das des Eisens zersetzt, indem kleine Mengen dieser Oxyde als Katalysatoren den sonst außerordentlich langsamen Vorgang



zu einer beträchtlichen Geschwindigkeit bringen, also zur sekundären Sauerstoffentwicklung aus dem Elektrolyten Anlaß geben⁶⁾. Durch die Gasentwicklung bei der Elektrolyse werden stets Laugenteilchen verspritzt und greifen, wenn sie

¹⁾ P. SCHOOP, Zeitschr. Elektroch. 2, 210 (1895).

²⁾ A. SIEVERTS, Zeitschr. Elektroch. 6, 364, 374 (1899).

³⁾ G. LUNGE und H. LANDOLT, Chem. Ind. 1885, 337.

⁴⁾ Zeitschr. Elektroch. 2, 71 und 88 (1895).

⁵⁾ V. ENGELHARDT, a. a. O. S. 230.

⁶⁾ F. OETTEL, Zeitschr. Elektroch. 5, 3 (1898).

an Metalle gelangen, diese an; es können dann so entstandene Metallsalz in den Elektrolyten fallen und hier durch die schwach alkalische Reaktion Hypochlorits basische Salze oder Oxyde geben. Daher sind alle offenen Kupferleitungen in der Nähe der zur Hypochloritgewinnung dienenden Apparaten selbst fernzuhalten.

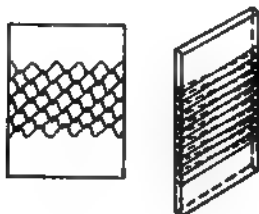


Fig. 90.

Um die für einen größeren Betrieb erforderliche Laugenmenge herzustellen, wird man, wie stets mäßig mit einer Anzahl hintereinander gestapelte Bäder arbeiten. Ihre Zahl richtet man vielfach nach der Anlage von einer etwa gegebenen Gleichstrommaschine, z. B. von 65 oder 110 Volt, aus, die betrieben werden kann. Dabei hat sich wieder die Verwendung von Mittelteilern, doppelpoligen Elektroden sehr nützlich und einfach erwiesen, um so mehr als

dadurch auch die Anbringung zahlreicher metallischer Kontakte umgangen wird.

Von den vielen zum Zwecke der Herstellung von Bleichlaugen vorgesehenen Apparaten seien hier nur wenige erläutert, welche als technisch gelten können.

Die Anwendung von Platin als Elektrodenmaterial ist in dem von K. K.

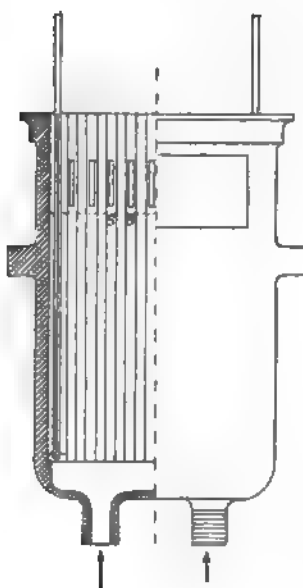


Fig. 91.

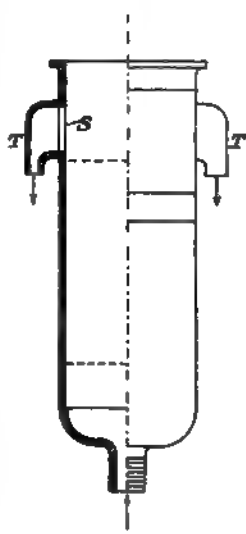


Fig. 92.

hergestellten Elektroden verfolgt; die Elektroden sind mit Ausnahme der beiden äußeren Mittelteilern eingestrichen. Um an dem kostbaren Elektrodenmaterial zu sparen, werden Elektroden aus starkem Platindraht hergestellt, diesem werden z. B. maschenartige Netze aufgelegt, welche dann durch Fig. 90 in der gezeichneten Weise aus nicht leitendem Material, wie z. B. bestehende am eingekerbte Platte gelegt werden. Auf diese einfach Platindrähte einer größeren Zahl Windungen um die

herumgeführt werden. In geeigneter Anzahl werden dann solche Platten parallel so angeordnet, daß sie zwischen sich lauter schmale Räume von denen jeder mit dem folgenden durch die um die Schmalseiten der Platten herumgreifenden Platindrähte leitend verbunden ist. Diese wird erreicht durch Anwendung einer annähernd rechteckig gestalteten Zellewanne, welche auf ihren Längsseiten eine Anzahl senkrechter Riefen mit fischschwanzartigem Querschnitt besitzt. Zwischen je zwei solcher Riefen

¹ D. R. P. 104 442 (1896), Verbesserung des älteren Apparates nach D. R. P. 99 88

er Einkerbung versehener Gummistreifen eingesetzt, und in diese Ein-
 rd der Rand der Elektrodenplatte eingeschoben. An ihrem unteren
 1 diese auf einer Längskante
 engtrog auf (s. Fig. 91),
 sie dessen Boden erreichen.
 gt den Längsschnitt, Fig. 92
 chnitt durch den Apparat,
 ine äußere Ansicht¹⁾. Die
 den Schmalseiten des Troges
 1 Endelektroden bestehen aus
 etz, welches zwischen zwei
 alter befestigten, senkrechten,
 überzogenen Stäben ausge-
 (Fig. 94). Da jeder Bad-
 der ja wie ein einzelnes Bad
 5,5 Volt verbraucht, müssen
 10 Volt Gesamtspannung 20 Ab-
 . h. außer den beiden End-
 19 als Mittelleiter wirkende
 , miteinander vereinigt werden.
 t diese ideal wirken, darf um
 kein Nebenschluß vorhanden
 ist hier schwerer zu erreichen
 ei den in der Kupferraffination

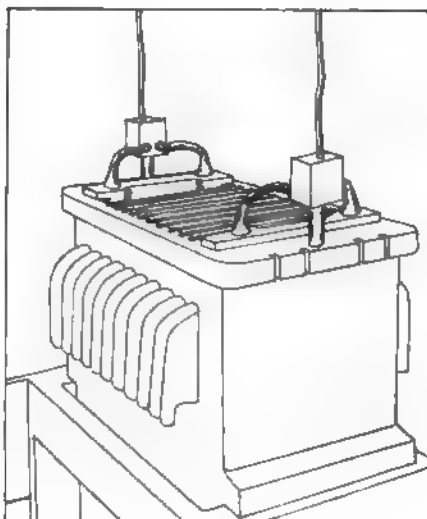


Fig. 93.

n Mittelleitern (S. 272). Denn der Strom kann hier nur dann auf einer
 Mittelleiters aus der Lösung ein- und auf der anderen Seite in die Lösung
 treten, wenn er etwa auf jener Chlor, also
 Wasserstoff abscheidet. Die Chlorentladung
 mindestens $-1,36$ Volt, der Wasserstoff aber,
 alkalischer Lösung entweicht, wenn wir etwa
 lität unmittelbar an der Kathode annehmen,
 , etwa $+0,82$ Volt. Wir haben also als
 nsspannung einer Alkalichloridlösung etwa
 anzunehmen²⁾, welche man auch beobachtet,
 die Elektrolyse zwischen platinirten Elek-
 führt und deren Spannungsdifferenz unmittel-
 Stromunterbrechung mißt. An glatten Anoden
 aber kommen noch etwa je $0,6$ Volt Über-
 an Anode und Kathode hinzu, so daß wir die
 nsspannung, welche zu überwinden ist, auf
 s $3,4$ bis $3,5$ Volt schätzen müssen. Ist nun
 r Kammer in die andere auch durch die
 indurch irgendwie Verbindung möglich, so
 Stärke des Stromes, welcher um die trennen-
 telleiter herumgeht, durch die Bedingung
 $3,4$ Volt gegeben, wo W den Widerstand der
 edeutet, welche den Strom um den Mittel-
 umleitet. Dieser Stromanteil J bewirkt keine
 e, bedeutet also einen Ausbeuteverlust. Er
 tiv um so kleiner sein, je größer die den
 durchfließende Strommenge ist, ein Grund
 elcher für Anwendung hoher Stromdichten spricht. Andererseits müssen

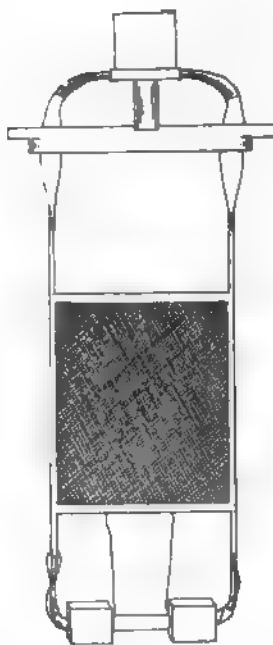


Fig. 94.

¹⁾ vgl. nach V. ENGELHARDT a. a. O. S. 153, 155, 157.

²⁾ OETTEL, Chem. Ztg. 1894. 69. R. LORENZ, Zeitschr. Elektroch. 4, 247 (1898).

diese Stromverluste auch mit abnehmender Leitfähigkeit der Lösung klein werden, wodurch wiederum schwächere Chloridlösungen günstiger sind.

Die Art des Betriebes der Kellnerschen Apparate führt nun dazu, stets Nebenschlüsse um die Mittelleiter herum auftreten können. Denn, um Elektrolyten auf der erforderlichen niederen Temperatur zu halten, läßt man dauernd die Apparate durchströmen. Dazu trägt das Elektrolysiergefäß an seinem Boden zwei kurze Stutzen, in welche der Elektrolyt eingepumpt wird; er steigt dann aus dem unteren Teil des Gefäßes in einzelnen Teilen nach oben zwischen den Elektroden auf, erfährt hier während kurzer Zeit Elektrolyse und bei geringen Verweilen eine gewisse, aber nicht bedeutende Erwärmung, und steigt dann aus seitlichen Schlitten *S* (Fig. 92) mittels rechtwinklig gebogener, am Gefäß angesetzter, kurzer Tonrohre *T* an der Zelle herab in das Sammelgefäß, welches in erheblichem Abstände unter der Zelle aufgestellt ist (Fig. 93).

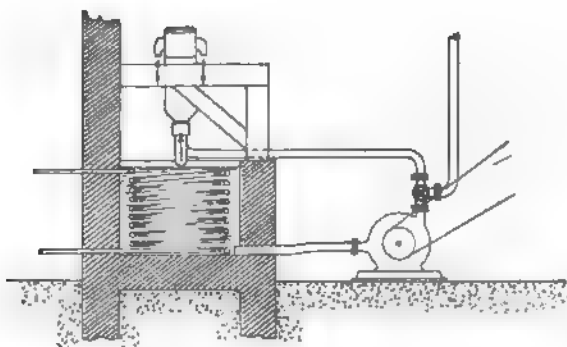


Fig. 93.

In diesem befindet sich ein von Wasser durchströmte Kühlschlange aus Steinzeug, welche die Erwärmung, welche der beseitigt. Eine Hartblei innen ganz ausgekleidete Zentrifugalpumpe führt aus dem Sammelbehälter dauernd neue Lauge in die Zelle, so daß es immer nur ein Teil der in Bleilauge zu verwandelnde Chloridlösung ist, welcher einer gegebenen Zeit elektrolysiert wird. Da die fließenden Flüssigkeiten

sehr bald in Tropfen zerreißen, veranlassen sie keinen Nebenschluß; wohl ist ein solcher aber möglich durch die im unteren Teil des Elektrolysiergefäßes alle Abschnitte miteinander verbindende Lauge. Um diese Nebenschlüsse aber tunlichst klein zu machen, vergrößert man den Leitungswiderstand von einer Zelle zur nächsten, und zwar dadurch, daß die Bewicklung der Platten in deren Mitte einnimmt, so daß ein etwa auftretender Nebenstrom zunächst durch den unteren Teil einer Einzelzelle nach unten und dann durch den unteren Teil der Nebenzelle wieder nach oben steigen muß. Der hauptsächlichste Nebenschluß wird freilich von der einen Endelektrode durch die Lauge am Boden des Behälters zur anderen gehen, und für ihn gilt $J'W' < 110$ Volt, wo W' der Flüssigkeitswiderstand zwischen den unteren Teilen der Endelektroden ist. Auf welchen Betrag diese Stromverluste durch die Apparatur herabgemindert werden können ist nicht bekannt, doch bleibt derselbe wahrscheinlich ein nicht unbedeutender.

Für die Stromstärke von 120 Ampere, für welche die Apparate meist gebaut werden, wird ein Mittelleiter mit 150 m 0,1 mm starkem Platindraht umspannt, d. h. auf eine Seite kommen 75 m Draht mit 235 qcm Gesamtfläche. Nimmt man hiervon $\frac{2}{3}$, also 157 qcm als wirksame Fläche an, so besitzt die Stromdichte den sehr hohen Betrag von 0,76 Amp/qcm. Da aber der Flüssigkeitsquerschnitt, durch welchen der Strom hindurchtritt, sehr viel größer ist, beläuft sich bei Benutzung 10 prozentiger Chlornatriumlösung die Spannung jedes Abteils, wie gesagt, auf nicht mehr als 5 bis 6 Volt.

Die Leistungsfähigkeit dieses Apparates wird durch folgende Angaben¹⁾ gekennzeichnet, welche bei 106 Volt Gesamtspannung und 90 bis 100 Ampere

¹⁾ V. ENGELHARDT a. a. O. S. 224.

teileilungen erreicht wurden, der Elektrolyt enthielt 100 g NaCl und 0,8 bzw. Na_2CrO_4 in 1 Liter, und zeigte 12 bis 15°.

g Chlor in 1 Liter	bei 0,8 g Na_2CrO_4			bei 1,2 g Na_2CrO_4		
	Strom- ausbeute in %	Kilowatt- stunden auf 1 kg Cl_2	kg Salz auf 1 kg Cl_2	Strom- ausbeute in %	Kilowatt- stunden auf 1 kg Cl_2	kg Salz auf 1 kg Cl_2
3,8	79,0	5,1	26,3	—	—	—
4,0	—	—	—	88,3	4,5	25,0
6,8	70,9	5,6	14,7	—	—	—
6,9	—	—	—	76,3	5,2	14,5
9,0	—	—	—	66,2	6,0	11,1
9,4	65,0	6,2	10,6	—	—	—

Ein mit 120 Ampere betriebener Apparat von 20 Zellen liefert, wenn wir 10 g bleichendes Chlor im Liter 66 % Stromausbeute annehmen, bei unaus-
getem Betriebe in 24 Stunden 49 kg bleichendes Chlor, was einem Tages-
brauch von 129 kg 36prozentigen Chlorkalkes entspricht, und dieses aktive
r befindet sich in 4,9 cbm Lauge.

Die nach diesen Grundsätzen eingerichteten Kellnerschen Apparate zur
ungung von Bleichlaugen haben sich an vielen Orten und zu mannigfachen
cken trefflich bewährt. Zurzeit sind zum Betrieb aller in verschiedenen
dem insgesamt eingerichteten Apparate dieser Art etwa 2000 Pferdestärken
benutzung.

Eine etwas andere Konstruktion zeigen die von M. HAAS und F. OETTEL¹⁾ ge-
ten Elektrolysierer zur Herstellung von Bleichlauge, bei denen namentlich die
minderung der Anlagekosten durch Ersatz der Platinelektroden durch Kohlen-
troden und eine vereinfachte Laugenbewegung zwischen Elektrolysierer und
umelgefäß bezweckt wird. Die Benutzung von Kohlenelektroden, welche
gens auch schon von KELLNER angestrebt wurde²⁾ und auch in dem oben
hriebenen Apparat möglich ist³⁾, verlangt natürlich bestes Kohlenmaterial

möglichst geringer und gleichmäßiger Porosität und geringer chemischer
ndierbarkeit, also in erster Linie Acheson-Graphit. (S. 372.) Bei großer
mdichte wird hier die Elektrolyse in dem Maße an die Oberfläche ver-
t, daß zumal der Abfall der Kohle während der Elektrolyse nur gering ist.
egen erhöht die nun einmal unvermeidliche Kohlensäurebildung die Ver-
lerlichkeit der Bleichlaugen und vermindert damit auch die Stromausbeute

Hypochlorit. Andererseits aber bieten Kohlenkathoden der Theorie nach
a großen Vorteil, daß sie die Reduktion vermindern müssen. Da an ihnen
kalihydrat entsteht, während Wasserstoff entweicht, findet eine Verarmung

Elektrolyt in ihren Poren, in denen zunächst die Elektrolyse einsetzt, nicht
tt, im Gegenteil tritt hier eine Anreicherung an Alkalihydrat ein. Also auch
i hoher Stromdichte geschieht an der Kathode die Elektrolyse einer Chlorid-
ung in erheblichem Maße in der Kohle. Da nun die der Reduktion unter-
genden ClO' nur durch Diffusion in die Poren der Kathode eindringen können,
eil ihre Wanderung ja nach der Anode gerichtet ist, und die mechanische Be-
egung des Elektrolyten in die Poren der Kohle nicht hineinreicht, so kommen
le ClO' bei Benutzung von Kohlenkathoden weniger mit dem naszierenden

¹⁾ D. R. P. 130 345 (1901), Verbesserung der älteren Apparate nach D. R. P. 101 296
1896 und 114 739 (1900). Zeitschr. Elektroch. 7. 315 (1900).

²⁾ D. R. P. 76 115 (1893).

³⁾ V. ENGELHARDT a. a. O. S. 225.

Wasserstoff zusammen als an Metallkathoden, an welche sie ja durch die Flüssigkeitsbewegung stets geführt werden. Ein weiterer Vorteil der Kohlenelektroden, daß die elektrolytische Gasentwicklung sich leichter vollzieht als an glattem Platin, da die Polarisationsspannung ganz erheblich geringer ist.

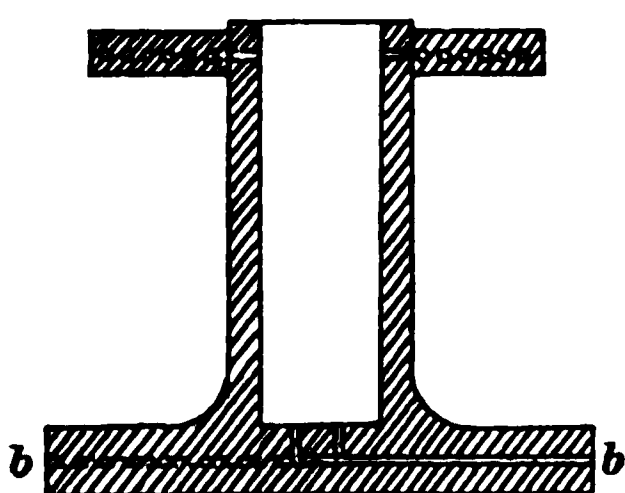


Fig. 96.

Der Apparat von HAAS und OETTEL ist aus Zement oder anderem geeigneten, elektrisch isolierendem Material hergestellt; die Kohlelektroden wirken doppelteigig. Der eigentliche Elektrolysierraum ist ein länglicher Rechtecker, Fig. 97 zeigt seinen Querschnitt. Die als Elektroden dienenden Kohlenplatten füllen den Querschnitt ganz aus und teilen, einander parallel gestellt und an die Seitenwände des Elektrolysierers dicht verkittet, das ganze Bad in eine Anzahl hintereinandergeschalteter Einzelzellen.

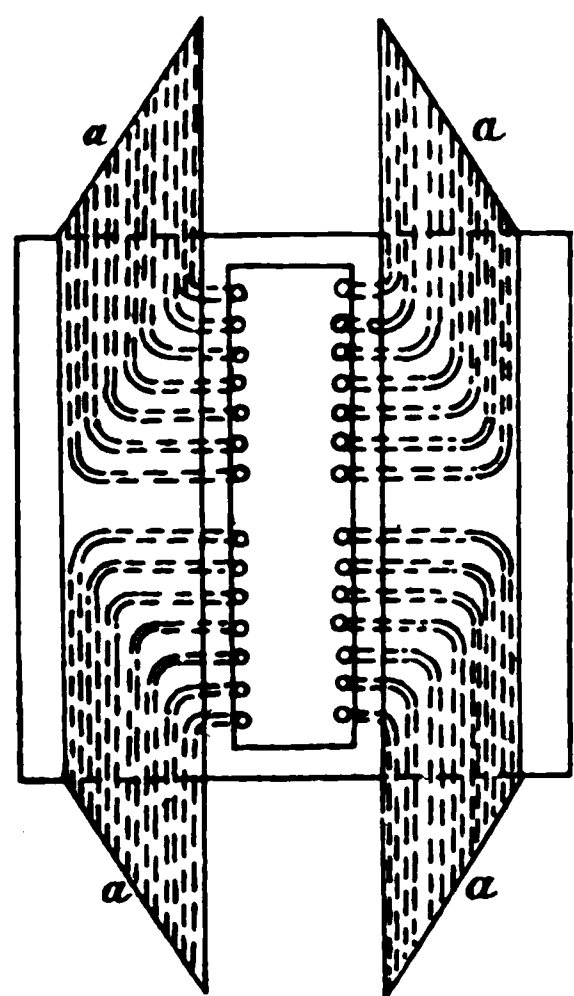


Fig. 97.

Natürlich bedarf es wiederum der Laugenbewegung, während der Elektrolyse erwärmte Lauge außerhalb der Zelle wieder abzukühlen. Hier aber wird der Elektrolysierraum unmittelbar in das Sammelgefäß eingesetzt, und zwar so, daß sein oberer Rand den Flüssigkeitsspiegel überragt. Der obere Teil des Elektrolysierers ist nun tellerförmig erweitert (Fig. 98 zeigt die Aufsicht auf diese Erweiterung) und enthält eine Anzahl parallel geführter Kanäle, denen, wie es Fig. 97 zeigt, je einer auf jeder Seite des Elektrolysierers in eine Einzelzelle mündet, welche aber bis zu ihrer Mündung bei 'a' die trennenden Zwischenwände vollkommen einander isoliert sind. Wird nun der Strom eingeschaltet, so hebt die unter heftigem Schäumen einsetzende Wasserstoffentwicklung den Elektrolyten im Elektrolysierraum so hoch, daß er in die Kanäle überfließt und durch diese in das Sammelgefäß strömt. Der Laugenzufluß geschieht durch die Kanäle 'b' (Fig. 96 und 98), von denen jeder Zellenteil über einen verfügt. Diese münden abwechselnd nach links und rechts in das Sammelgefäß.

diese Weise bewirkt die Elektrolyse ganz selbsttätig die Flüssigkeitsbewegung und zwar um so lebhafter, je höher die Stromdichte ist, je stärker also die Erwärmung des Elektrolyten ist.

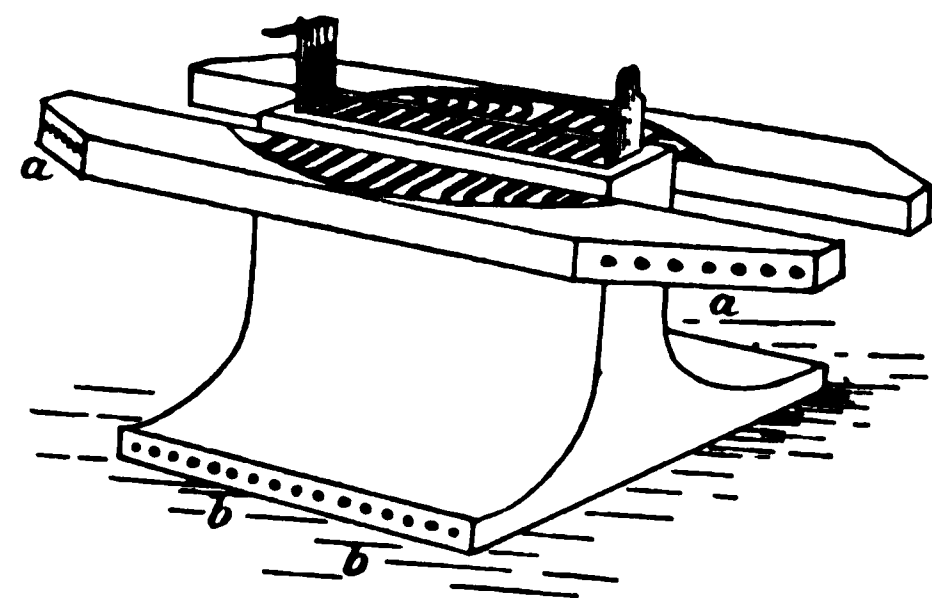


Fig. 98.

Wird nun der Strom eingeschaltet, so hebt die unter heftigem Schäumen einsetzende Wasserstoffentwicklung den Elektrolyten im Elektrolysierraum so hoch, daß er in die Kanäle überfließt und durch diese in das Sammelgefäß strömt. Der Laugenzufluß geschieht durch die Kanäle 'b' (Fig. 96 und 98), von denen jeder Zellenteil über einen verfügt. Diese münden abwechselnd nach links und rechts in das Sammelgefäß.

Die Leistungsfähigkeit dieses Apparates ist nach OETTELS Angaben von ENGELHARDT auf die folgenden Beträge berechnet worden. Dabei kam eine Stromverlustrate von 10% vor.

wärmung des Elektrolyten ist. Gewöhnlich wird mit 0,1 Amp/cm einseitiger Stromdichte gearbeitet, diese bezieht sich hier aber auf den ganzen Laugenquerschnitt. Eine Kühlschlange im äußeren Sammelgefäß sorgt für Konstanthaltung der Elektrolyttemperatur. Nebenschlüsse von einem Abteil zum anderen sind nur durch die Kanäle möglich, deren Länge und geringer Querschnitt den Leitungswiderstand dieser Verbindungen so groß macht, daß die Stromverluste keinen erheblichen Betrag erreichen können.

chromatfreie, 170 g *NaCl* in 1 Liter enthaltende Lösung zur Anwendung. Der Apparat verbrauchte bei 28 Einzelabteilungen 116,5 Volt, verlangte also nur 16 Volt auf 1 Zelle und arbeitete mit 61,5 Ampere und bei 22,5°.

g aktives Chlor in 1 Liter	Stromausbeute	Kilowattstunden für 1 kg aktives Chlor	kg Salz für 1 kg aktives Chlor
2,55	95,0	3,31	66,6
4,59	82,4	3,82	37,0
5,90	72,1	4,36	28,8
7,41	68,2	4,61	22,9
8,82	64,8	4,85	19,3
10,50	61,9	5,08	16,2
11,22	59,1	5,32	15,1
12,30	56,7	5,54	13,8
13,35	54,8	5,74	12,7
14,31	52,8	5,96	11,9

Man gelangt hier also noch mit Vorteil zu stärkeren Bleichlaugen als im Kellnerschen Apparat. Die Kosten des Chlors in beiden Apparaten weichen wenig voneinander ab; das Anlagekapital eines Haas-Oettelschen Apparates ist geringer als das des Kellnerschen. Zurzeit arbeiten auch von Haas-Oettelschen Apparaten eine große Anzahl, insgesamt mit etwa 1500 Pferdestärken.

Für manche Zwecke, z. B. für die Baumwollbleichereien und -wäschereien, werden, wie schon erwähnt, so verdünnte Hypochloritlösungen benutzt, daß auch mit den beschriebenen elektrolytischen Apparaten noch mit verhältnismäßig gutem Nutzeffekt gelieferten Lösungen von 5 bis 7 g bleichenden Chlor im Liter vor der Verwendung noch stark verdünnt werden. In solchen Fällen arbeiten daher die elektrolytischen Verfahren sehr vorteilhaft. Auch die noch lohnende Herstellung etwas stärkerer Bleichlaugen von 10 bis 13 g bleichendem Chlor im Liter, welche in den beschriebenen Apparaten schon mit erheblich vermindertem Nutzeffekt erfolgt, könnte vielleicht mit größerem Vorteil betrieben werden, als es tatsächlich geschieht. Vergleicht man nämlich den Umstand, daß

der Kellnersche Apparat

10 g bleichendes Chlor in 1 Liter mit 66 % Stromausbeute und mit 6,0 Kilowattstd. für 1 kg Cl_2

der Haas-Oettelsche Apparat

13—14 g bleichendes Chlor in 1 Liter mit 53 % Stromausbeute und mit 5,96 Kilowattstd. für 1 kg Cl_2

liefert, mit der Tatsache, daß unter Benutzung der gleichen Lösung wie im Kellnerschen Apparat, chromathaltiger 10 prozentiger Kochsalzlösung, und bei der gleichen Temperatur (12 bis 15°) wie dort, im Laboratoriumsversuch an platinierter Anode eine Lösung von 23 g bleichendem Chlor im Liter mit 95 % Stromausbeute, also 1 kg bleichendes Chlor mit 3,75 Kilowattstunden zu erzielen (s. 1), so ergibt sich ein sehr erheblicher Abstand zwischen Erreichtem und Erreichbarem. Wenn auch dieser Unterschied mit ökonomischem Erfolge kaum ganz aufzuheben sein wird, so erscheint eine erhebliche Verminderung desselben doch sehr wohl möglich.

Andererseits darf auch nicht bezweifelt werden, daß die beschriebenen Apparate auch stärkere Bleichlaugen als die angegebenen liefern können: im Haas-Oettelschen Apparat können z. B. 20 bis 22 g bleichendes Chlor bei

¹⁾ Zeitschr. Elektroch. 8, 11 (1902).

18prozentiger Chlornatriumlösung erzielt werden. Stets aber werden hier die Bleichwerte mit nur geringer Stromausnutzung erhalten. Im Kellnerschen Apparat sind es die Nebenschlüsse, im Haas-Oettelschen die Kohlenanoden, welche verhindern, daß höhere Hypochloritkonzentrationen mit befriedigender Stromausnutzung erreicht werden.

Will man die durch Elektrolyse erreichbaren höheren Bleichwerte unter günstigen Bedingungen technisch erzielen, so muß man unbedingt mit Platinanoden und einem Apparat arbeiten, welcher keine Stromverluste durch Nebenschlüsse zuläßt, also vielleicht besser keine Mittelleiter, sondern einzelne, hintereinander geschaltete Bäder enthält. Diese Forderungen sind bei einem Apparat der ELEKTRIZITÄTS-AKTIENGESELLSCHAFT VORM. SCHUCKERT & CO. in Nürnberg ganz oder teilweise erfüllt. In diesem Apparate stehen anscheinend Platinanoden gegenüber Kohlekathoden in den hintereinander geschalteten einzelnen Bädern. Diese sind so angeordnet, daß immer zwischen zwei Zersetzungszellen ein Gefäß eingeschaltet ist, welches keine Elektroden enthält sondern eine Kühlschlange, durch die der Elektrolyt durchfließt die Bäderreihe und wird also abwechselnd an Hypochlorit angereichert und gekühlt. Die Reduktion des Hypochlorits wird bei diesem Verfahren dadurch sehr wirkungsvoll unterdrückt, daß dem Elektrolyten kleine Mengen von Chlorcalcium und von einer alkalischen Lösung von Kolophonium zugesetzt werden, welche auf der Kathode ein dünnes Diaphragma von harzsaurem Kalk erzeugen, ohne daß dadurch der Elektrolyt sauer wird. Mit diesem Apparat ist es gelungen, mit befriedigenden Ausbeuten zu den höchsten bisher im Laboratorium erreichten Hypochloritwerten zu gelangen, z. B. zu 40 bis 45 g bleichendem Chlor in 1 Liter 20prozentiger Chlornatriumlösung mit etwa 45 bis 50% Stromausbeute und 6,5 Volt Spannung. Ob dies in regelmäßigem technischen Betriebe auch möglich ist, ist nicht bekannt; doch dürften Laugen von etwa 30 g bleichendem Chlor in 1 Liter dabei wohl mit gutem Nutzeffekt zu erreichen sein.

c) Elektrolytische Herstellung chlorsaurer Salze.

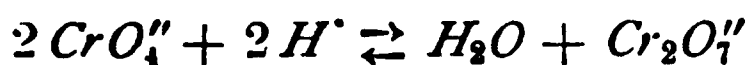
Die elektrolytische Darstellung chlorsaurer Salze ist ein sehr bedeutendes Anwendungsgebiet der technischen Elektrochemie geworden und hat die rein chemische Darstellung dieser für die Sprengstoff- und Zündwarenbereitung in großem Maße gebrauchten Salze ganz verdrängt. Schon 1889 haben GALL und MONTLAUR die erste mit Elektrolyse arbeitende Chloratfabrik in der Schweiz eingerichtet, in welcher zunächst mit getrenntem Anoden- und Kathodenraum und Zirkulation der Lösung von diesem Raum in jenen gearbeitet wurde; dadurch sollte die kathodische Reduktion verhindert werden. An der Anode gelangte also immer eine anfangs alkalische Chloridlösung zur Elektrolyse, und letztere konnte offenbar fortgesetzt werden, bis der größere Teil des allmählich entstandenen Hypochlorits in unterchlorige Säure verwandelt war. Immerhin betrug die Stromausbeute nicht über 25% und doch erwies sich das Verfahren gegenüber dem älteren rein chemischen als ökonomisch stark überlegen. Sehr bald aber hat man das Diaphragma zwischen Anoden- und Kathodenraum aufgegeben und benutzt in der Technik wohl ganz allgemein die inzwischen auch von der Wissenschaft gefundenen und in ihrer Wirkungsweise erkannten Mittel zur Verhütung bzw. Verminderung der Stromverluste durch Reduktion und Sauerstoffentwicklung. Große Mengen Chlorat werden, z. B. in Schweden und Nordamerika, nach Verfahren erzeugt, welche im Wesen der Oettelschen Arbeitsweise entsprechen; man elektrolysiert eine etwa 1% freies Alkali enthaltende Chloridlösung und

¹⁾ W. H. WALKER, Elektrochem. Ind. 1, 439, 442; D. R. P. 141372; Zeitschr. Elektrochem. 8, 421 (1902) und 9, 583 (1903).

²⁾ Vgl. R. BRANDEIS, Ber. d. V. Internat. Kongresses f. angew. Ch. Bd. IV. S. 461 u. 462.

läßt sich mit einer Stromausbeute von höchstens 60 bis 65 %. Man kann hierbei um so eher tun, als dieses Verfahren ein außerordentlich einfaches und nur sehr geringer Überwachung bedarf.

In den französischen Alpen scheint man die bezüglich der Stromausbeute günstigste Arbeitsweise zur elektrolytischen Chloratdarstellung zu benutzen und setzt mit chromathaltigem, schwach angesäuertem Elektrolyten eine Stromausbeute von 90 %. Man fügt dann der Chloridlösung etwas Kaliumbichromat hinzu und erhält dann, wenn zunächst die Hypochloritbildung eingetreten ist, durch mehrere kleine Salzsäurezusätze dauernd einen Teil des Hypochloritsauerstoffs in Gestalt von unterchloriger Säure. Die von Bichromat anfangs orangefarbene Lösung wird bei der Elektrolyse gelb und bleibt es während derselben auch bei richtigem Säurezusatz, da das Gleichgewicht



eine nennenswerte $Cr_2O_7^{''}$ -Konzentration mehr H^+ braucht, als in einer $NaOCl$ und $HClO$ enthaltenden Lösung existenzfähig sind. Als Anode dient ein Platiniridiumblech, welches mit einer Stromdichte von 0,1 bis 0,2 Amp/qcm belastet wird. Durch die hohe Stromdichte wird der Elektrolyt dauernd erwärmt. Man hat es durch die Wahl des Lösungsvolumens und damit der Abkühlungsfläche in der Hand, welche Temperatursteigerung diese Wärmezufuhr bedeutet, und stellt es zweckmäßig so ein, daß die Badtemperatur etwa 70 bis 75° beträgt. Dadurch wird eine beträchtliche Widerstandsverminderung erreicht. Würde man eine wesentlich höhere Temperatur wählen, so sind die Spannungsgewinne nicht sehr beträchtlich, die durch die starke Wasserverdampfung aus den offenen Bädern hervorgerufenen Unbequemlichkeiten aber sehr störend.

Arbeitet man nach OETTEL, so wird man den Alkaligehalt der Bäder und die Temperatur aneinander einzustellen haben. Bei stärkerer Alkalität bewirkt ja, wie wir oben (S. 369) sahen, Temperatursteigerung Zunahme der Sauerstoffentwicklung und der Hypochloritkonzentration, also auch der Stromverluste durch Reduktion, in neutraler Lösung dagegen geht bei zunehmender Temperatur der Hypochloritgehalt herab und bleibt der Betrag der Sauerstoffentwicklung unbeeinflusst. Das Verhalten schwach alkalischer Chloridlösungen bei der Elektrolyse bei höherer Temperatur ist noch nicht genauer untersucht. Man übersieht aber, daß man durch Regelung des Alkaligehaltes für eine gegebene Elektrolyttemperatur das Minimum an Hypochlorit wird aufsuchen können, bei welchem die beste Stromausbeute erreicht wird.

In schwach saurer Lösung bewirkt die Temperatursteigerung eine starke Abnahme des Hypochloritgehaltes: dieser vermindert sich hier auch nach Stromunterbrechung, indem die unterchlorige Säure zunächst Hypochlorit zu Chlorat oxydiert, und dann auch nach Gleichung (12) (S. 353) mit dem noch unzersetzten Chlorid reagiert und freies Chlor und Chlorat gibt; bei diesen Umsetzungen nimmt der Elektrolyt natürlich die Farbe des Bichromats wieder an. Sie verlaufen um so schneller, je höher die Temperatur ist. Deren Steigerung bedeutet hier den doppelten Vorteil, daß die Ausbeuteverluste an Chlorat, welche durch den Hypochloritgehalt der Lösungen repräsentiert werden, sehr klein sind, und daß andererseits der sonst nicht unbedenkliche Angriff der unterchlorigen Säuren auf metallene Rohrleitungen und Pumpen, durch welche die Laugen bewegt werden müssen, so gut wie beseitigt ist.

Eine technisch sehr wichtige Frage für die elektrolytische Chloraterzeugung ist die nach dem Material billiger und haltbarer Kathoden. In ersterer Hinsicht sind Platinkathoden zu teuer und unterliegen auch den weiter unten zu erörternden Bedenken. Bei Kathoden aus löslichen Metallen ist stets zu bedenken, daß sie zwar nicht während der Elektrolyse, aber bei den im technischen Betriebe nie ganz zu vermeidenden Stromunterbrechungen vom Hypochlorit angegriffen

werden. Dies ist um so bedenklicher, als wenigstens bei Kupfer oder die vom Hypochlorit erzeugten Oxyde ihrerseits Hypochlorit in Chlor Sauerstoff zersetzen (S. 375). Je geringer der Hypochloritgehalt der Lösung um so kleiner sind auch diese Störungen, und in schwach saurer und Lösung scheinen sie ganz auszubleiben, da hier auch Kathoden aus Kupferlegierungen ohne Störungen Anwendung finden sollen¹⁾, vielleicht Hypochloritsauerstoff hier bei Stromunterbrechungen schneller verschwindet die Metalle angreift. Eisenkathoden erscheinen am billigsten; an ihnen wird auch Chlorat leicht reduziert (S. 308), doch ist dieser Vorgang noch so genau untersucht, daß man sagen könnte, ob nicht Bedingungen unter denen er vermieden werden kann. Am günstigsten in jeder Hinsicht erscheinen Kohlenkathoden; auch hier wird man dem Acheson-Graphit den Vorzug geben, und zwar wesentlich seiner ausgezeichneten mechanischen Bearbeitung und der Leichtigkeit wegen, mit welcher dadurch die Verbindung der Kathode mit der Stromquelle möglich wird.

Die Bäder sind, soviel bekannt, auf Ölisolatoren gestellte rechteckige aus Zement. In ihnen sind die Elektroden senkrecht eingehängt und aus 10 % Iridium enthaltenden Platiniridium hergestellten Anoden stets zwei Kathoden. Näheres über die als bewährt befundene Art der Anordnung der Elektroden und ihre Verbindung mit der Stromquelle ist nicht bekannt. Es sind auch Systeme mit doppelpoligen Elektroden bei der Chloratdarstellung in Vorschlag gebracht, wobei dünne Platiniridiumbleche, in breitrandige Rahmen aus nichtleitendem Stoff eingespannt und dann zu einem großen Elektrodenpaar vereinigt, in die Bäder eingesetzt werden²⁾. Um die Nebenschlüsse zu verringern, wird man wohl auch hier zu ähnlichen Hilfsmitteln greifen wie sie beim Haas-Oettelschen Bleichapparat benutzt sind. Beim Arbeiten mit Mittleitern wird das Platinblech auch als Kathode benutzt. Das ist nicht unbedenklich, als nach den Erfahrungen von F. HABER³⁾ Platinkathoden hohen Stromdichten in alkalischen Lösungen, wie sie ja bei der Chloratlyse an ihnen bestehen, durch den sich entwickelnden Wasserstoff oberflächlich aufgelockert und schließlich zerstört werden. Möglich ist es freilich, daß in dieser Hinsicht der Chromatzusatz sich nützlich erweist, wie er bei der kathodischen Zerstäubung von Blei (S. 198) ausschließt⁴⁾.

Die Arbeitsweise bei der elektrolytischen Chloratdarstellung gestaltet sich nun so, daß zur Gewinnung des Kaliumchlorats eine etwa 25prozentige, schwach alkalische, sei es chromathaltige und schwach saure — Chlorkaliumlösung (im letzteren Falle bei etwa 70°) so lange elektrolysiert wird, bis sie in Chlorat etwa gesättigt ist. Darauf wird sie noch heiß abgezogen. Beim Abkühlen kristallisiert der größte Teil des Kaliumchlorats aus, wird ausgesogt und kristallisiert, während die Mutterlauge wieder mit Chlorkalium versetzt zur Elektrolyse zurückkehrt. Da sich in ihr allmählich die Verunreinigungen des technischen Chlorkaliums anreichern, wird sie schließlich durch frische Lösung ersetzt und auf reine Salze aufzuarbeiten sein.

Da Natriumchlorat sehr viel leichter löslich ist als Kaliumchlorat, kann es auch nicht kristallisieren, wenn man stärkste Chlornatriumlösung weitgehend in Chlorat verwandelte. Letzteres kann man ohne Schaden für die Stromausbeute und auch, ohne weiteren Übergang des Chlorats in Perchlorat befürchten zu können durchzuführen, bis mindestens $\frac{2}{3}$ des angewandten Chlorids verbraucht sind. Nach dem Eindampfen der Lösung scheidet man zunächst den Rest des Chlorids ab und läßt dann das Chlorat kristallisieren. Will man unmittelbar

¹⁾ CORBIN, Franz. Pat. 309351; P. LEDERLIN, D. R. P. 136678 (1901).

²⁾ Zeitschr. Elektroch. 6, 128 (1899).

³⁾ Zeitschr. anorg. Ch. 16, 438 (1898).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2744 (1898).

Die Natriumchloratlösung bereiten, so versetzt man den auf etwa 70° gehaltenen, schwach angesäuerten Elektrolyten immer wieder mit Kochsalz, bis er schließlich durch die Elektrolyse bis auf etwa 750 g Chlorat in 1 Liter anreichert ist, wovon ein erheblicher Teil beim Erkalten auskristallisiert. Die Lauge kehrt dann zu neuer Anreicherung in den Prozeß zurück.

Die Spannung bei der elektrolytischen Chloratbereitung dürfte mindestens 1 Volt betragen. Bei z. B. 85% Stromausbeute braucht dann die Herstellung

von 1 kg $KClO_3$	6,93 Kilowattstd. und 0,61 kg KCl ,
von 1 kg $NaClO_3$	7,98 Kilowattstd. und 0,55 kg $NaCl$.

die Ökonomie dieses Prozesses spielt also der Kraftpreis eine überwiegende Rolle. Deshalb hat sich die Chloratfabrikation vorwiegend an Stellen billiger Stromkräfte angesiedelt. Die größten Fabriken liegen in der Schweiz: in Chedde und in Vallorbes, in Savoyen: in St. Michel de Maurienne, und in Schweden: in Asboe und Alby, und ferner am Niagarafall; insgesamt kann man schätzen, zurzeit 18 bis 20000 Pferdestärken zur Chloratfabrikation benutzt werden.

Da zumal bei höherer Temperatur und nicht allzu hoher Stromdichte ($D_A = 0,1$ Amp./qcm oder weniger) bei der elektrolytischen Chloratdarstellung noch Perchlorat entsteht, solange die Chloridlösung nicht unter einen Chloridgehalt von 0,2 bis 0,1-normal herabgeht, können auch die sehr leicht löslichen Chlorate von Lithium und Calcium aus den konzentrierten, mit Chromat versetzten Chloridlösungen dieser Metalle leicht rein dargestellt werden, indem man bis fast zur Erschöpfung des Chlorids elektrolysiert, eindampft und kristallisieren läßt. Bei der Herstellung von Baryumchlorat muß wegen der Schwerlöslichkeit des Baryumchromats der Chromatzusatz unterbleiben. Wenn man aber die kathodische Stromdichte sehr hoch wählt, z. B. in der Weise, daß man aus Platindraht rechteckige Kathoden nach Art eines Fensterkreuzes und von gleichem Umfange wie die Anode stellt und diese als Kathoden benutzt, so erhält man bei $D_A = 0,1$ Amp./qcm in kalt gesättigter Chlorbaryumlösung bei 70 bis 80° das Baryumchlorat mit einer Stromausbeute von 70 bis 65%, welches, nach fast völliger Erschöpfung des Chlorids, beim Erkalten der Lösung auskristallisiert.

Elektrolyse von Alkalichloridlösungen; Darstellung von Alkalihydrat und Chlor.

a) Nebenvorgänge bei der elektrolytischen Entwicklung von Chlor (Elektrolyse der Salzsäure).

An der Anode einer wässrigen Lösung, aus welcher der Strom freies Chlor entwickelt, besteht, wie wir sahen, in der Lösung das Gleichgewicht: $Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + Cl^- + HOCl$, und das Potential reicht, zumal an glatter Anode, auch zur Sauerstoffentwicklung aus saurer Lösung aus. Diese tritt nun, wie der Versuch¹⁾ zeigt, bei der Alkalichloridelektrolyse auch dann stets ein, wenn jedes Anströmen von kathodischem Alkali in die Anodennähe ausgeschlossen ist. Es stellt sich die Frage, welches die Anionen sind, durch deren Entladung der Sauerstoff frei wird. Mit der unterchlorigen Säure sind, wie wir stets sahen, auch ClO^- im Gleichgewicht, freilich in der schwach sauren, dicht an der Anode herrschenden Lösung in nur sehr kleiner Menge. Noch geringfügiger ist aber jedenfalls hier die im Wasser vorhandene OH^- -Konzentration. Die Wirkung der ClO^- -Entladung ist, wie wir wissen, die Chloratbildung. Es hat sich nun gezeigt, daß stets, wenn neben Chlor an einer Anode sich Sauerstoff entwickelt, auch Chloratsauerstoff

¹⁾ Zeitschr. Elektroch. 6, 597 (1900).

in der Lösung auftritt, und zwar, wenn man von den verdünntesten Chloridlösungen absieht, um so mehr, je erheblicher die dem Chlor sich beigemischte Sauerstoffentwicklung ist. Daraus ergibt sich, daß die ClO' -Entladung jedesmal auch da, wo kein Hypochloritsauerstoff mit Hilfe kathodischen Alkalis entstehen stattfinden kann; ihr Umfang wird dann aber offenbar nur gering sein. Daneben auch OH' des Wassers in geringerem Umfange entladen werden wahrscheinlich. Je verdünnter nun die Chloridlösung wird, um so mehr muß im Elektrolyten an der Anode das Gleichgewicht $Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + Cl' + HClO$ zugunsten der unterchlorigen Säure verschieben. Dabei nimmt aber freilich dem Gleichgewicht $HOCI \rightleftharpoons H^+ + ClO'$ die ClO' -Konzentration nicht in gleichem Maße zu wie die Menge der $HOCI$, da ja auf 1 Mol von dieser stets 1 H^+ steht und die Dissoziation der $HOCI$ herabmindert. Immerhin aber nimmt sie zu, und da gleichzeitig das Anodenpotential steigt, muß der auf Sauerstoffentwicklung entfallende Stromanteil immer größer werden. Zugleich wird dadurch auch eine Verminderung der Konzentration des im Elektrolyten und an der Anode gelösten freien Chlors eintreten; denn diese hängt vom Partialdruck des Chlors über der Lösung ab, muß also immer kleiner werden, je mehr Sauerstoff sich dem Chlor beimischt. Bei immer stärker werdender Sauerstoffentwicklung hört dadurch allmählich das Anwachsen der ClO' -Konzentration bei fortgesetzter Verminderung der Chloridkonzentration auf, und macht schließlich einer Abnahme Platz. Jetzt wird sicherlich der Strom, dem immer weniger Cl' und ClO' zur Entladung sich bietet, in immer erheblicherem Maße unter Entladung von Wasser aus der Anode in die Lösung übertreten, d. h. bei immer kleiner werdender Chloridkonzentration muß die anodische Chloratbildung schließlich wieder zunehmen, während die Sauerstoffentwicklung dauernd steigt.

Wenn nun die Anionen ClO' oder OH' an einer Chlor entwickelnden Anode im Nebenvorgange entladen werden, so verbleiben stets (siehe Gleichung (1)) auf 1 Atom entweichenden Sauerstoffs 2 H^+ in der Lösung. Diese wird also die Umgebung einer Chlor entwickelnden Anode stets sauer sein und zwar um so stärker, je mehr Sauerstoff sich dem Chlorgase beimischt. Dadurch wirkt andererseits aber gerade der Sauerstoffentwicklung kräftig entgegengewirkt.

Der Umfang, welchen diese Nebenerscheinungen an einer Platinanode annehmen, läßt sich ermitteln, wenn man die hierfür zweckmäßig aus Platindraht bestehende Anode im oberen Teil einer Glasglocke anbringt, welche an der Öffnung nach unten, in ein sie umgebendes, weiteres Gefäß gestellt und mit Wasser von der Kathode umfaßt wird. Die in neutraler Chloridlösung an dieser Anode stehenden OH' können nur durch Wanderung von unten her in der Glocke in die Anodennähe gelangen; hierzu aber gehört beträchtliche Zeit. Unterbricht man die Anodenvorgänge, ehe das von der Kathode kommende OH' bis an die Anode vorgedrungen ist, so treten die anodischen Erscheinungen unbeeinträchtigt durch das kathodische Alkali hervor. An einem 30 qcm großen Platindrahtnetz ergab sich bei 1 Ampere und mit etwa 1,5 Amp.-Std. das Folgende, wenn das Volumen der Anodenlösung bis zum untersten Niveau der Anode 180 bis 200 ccm betrug.

Konzentration des Elektrolyten KCl	% Stromarbeit zur Sauerstoffentwicklung	Nach dem Versuch betrug die unter der Anode die Kon- zentration der freien Säure
3,16 — 3,04 - n	0,09	0,0001 - n
1,96 — 1,92 - n	0,20	0,0007 - n
1,47 — 1,42 - n	0,43	0,0014 - n
0,98 — 0,92 - n	1,20	0,0024 - n
0,48 — 0,43 - n	3,15	0,005 - n
0,30 — 0,22 - n	6,3	0,01 - n

der Elektrolyt von vornherein nicht neutral, sondern sauer, so wird die Gleichgewichtsformel $Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + Cl^- + HOCl$ vorhandene Menge $HOCl$ und die ClO^- -Konzentration vermindert. Aber selbst in mäßig verdünnter Salzlösung treten noch leicht nachweisbare Mengen Sauerstoffs an der Anode auf; Bedingungen, welche den für die oben angeführten Versuche geltenden entsprechen, wurde gefunden:

Konzentration der Salzsäure	% Stromarbeit zur Sauerstoffentwicklung
1,09 bis 0,99-n	0,0
0,49 bis 0,36-n	0,9
0,30 bis 0,21-n	4,9

Die anodische Sauerstoffentwicklung ist auch in Salzsäurelösungen stets mit der Bildung von Chloratsauerstoff verbunden, wie es ja oben schon als Stütze für die Annahme angeführt wurde, daß es sich hierbei stets um eine ClO^- -Oxidation handle. Der Verlauf der Elektrolyse verdünnter Salzsäure zwischen zwei einander gegenübergestellten Platinblechen wird durch folgende Angaben erläutert; sind die Platinbleche glatt, so ist die Cl^- -Verarmung stärker als an einem Drahtnetz, während die an platinierter Anode erhaltenen, in Klammern stehenden Ergebnisse denen am Drahtnetz näher kommen dürften.

Konzentration der Salzsäure	% der Stromarbeit	
	zur Bildung von Chloratsauerstoff	zur Bildung von Sauerstoffgas
1,0 - n	1,04 [0,0]	0,9 [0,0]
0,33 - n	6,54 [2,1]	9,7 [3,2]
0,1 - n	34,62 [5,5]	34,41 [5,5]
0,033 - n	26,50 [4,1]	53,6 [31,3]

Der auf Chlorsäurebildung entfallende Stromanteil nimmt also mit fortschreitender Verdünnung der Salzsäure zunächst zu, um dann bei der verdünntesten untersuchten Lösungen wieder kleiner zu werden, während die Sauerstoffentwicklung dauernd an Umfang zunimmt. Diese dürfte jetzt, gemäß den oben gemachten Überlegungen, zum überwiegenden Teil durch Entladung der OH^- des Elektrolyten veranlaßt sein. Man wird hieraus schließen dürfen, daß mit steigender Temperatur die Verhältnisse an der Anode für die Entladung von OH^- günstiger werden als für die der ClO^- . Bei höherer Temperatur wird unter sonst gleichen Bedingungen die Chlorsäurebildung geringer und die Sauerstoffentwicklung höher. Die anodische Sauerstoffentwicklung tritt noch bei der Elektrolyse etwa 20-prozentiger Salzsäure ein; die sehr kleinen Mengen hierbei sich entwickelnden Sauerstoffs sind freilich gasanalytisch nicht mehr festzustellen, sie machen sich noch dadurch bemerkbar, daß sie die Chlorwasserstoffbildung in dem aus verdünnter Salzsäure entwickelten Chlorknallgas verzögern; das aus einer mehr als 20-prozentigen Säure abgeschiedene Chlor erweist sich aber auch in dieser Hinsicht als völlig rein²⁾.

Die starke anodische Sauerstoffentwicklung bei der Elektrolyse verdünnter Salzsäuren hat zur Folge, daß die Zersetzungsspannung für sie ebenso hoch liegt,

¹⁾ Zeitschr. anorg. Ch. 16, 221, 344, 346 (1898). In der Zusammenstellung sind nur die kleinsten der von HABER und GRINBERG benutzten Stromdichten erzielten Ergebnisse angegeben, da die sehr hohen Stromdichten 0,2 und 2,0 Amp/qcm die Verarmungserscheinungen des Elektrolyten und die Adsorptionsverhältnisse an der Anode in zurzeit noch nicht gut zu bestimmender Weise beeinflussen können.
²⁾ R. BUNSEN, Pogg. Ann. 100, 66 (1857).

wie sie für Sauerstoffsäuren gewöhnlich gefunden wird: z. B. für 0,03-n bei 1,67 Volt, während sie für 1,0-n-HCl 1,31 Volt beträgt¹⁾.

Die hier etwas eingehender geschilderten primären Anodenvorgänge bei der Elektrolyse sehr verdünnter Alkalichlorid- bzw. Salzsäurelösungen haben eine beträchtliche

praktische Bedeutung. Wie (S. 370) gezeigt, hat die Anwendung von Kohle statt Platin als Anodenmaterial bei der Chloridelektrolyse zur Folge, daß bei Benutzung eines konzentrierten Elektrolyten doch nur eine verdünnte Lösung in den Poren der Anode der Elektrolyse zugeführt liegt. Je größer und zugänglicher die Poren sind, um so mehr wird wie wir sahen, in ihnen Elektrolyse statt. Es wird also an Kohlenanoden aus einer Chlorionen haltenden Lösung mehr Sauerstoff anodisch entweichen, und einefangs neutrale Chloridlösung wird sich stärker ansäuern als an Platin unter sonst gleichen Bedingungen.

Dies erläutern zunächst die folgenden Beobachtungen²⁾, welche bei der Elektrolyse von Salzsäurelösungen an Kohlenanoden gemacht wurden. In einem mit Diaphragma dienenden rechteckigen Kasten auf poröser Tonplatte wurden 400 ccm Salzsäure mit 3 Ampere an 1 qdm Oberfläche bietenden Kohlenanoden, also mit 0,033 Amp/qcm, längere Zeit (18 bis 29^o) elektrolysiert. Dabei entwickelt sich Chlor, und Sauerstoff wandert aus dem Anodenraum aus, d. h. die Konzentration der Salzsäure nimmt ab. Damit steigt der Sauerstoffgehalt im Anodengase; statt des Sauerstoffs tritt aber mehr oder weniger Kohlendioxyd auf. Da 1 Volumen Cl_2 aus 1 Vol. O_2 entsteht, letzteres aber die gleiche Stromarbeit erfordert, ergibt sich, wenn ein Gasgemenge dem Volumen nach $a\%$ Cl_2 , $b\%$ CO_2 und $c\%$ O_2 enthält, die zur Sauerstoffentwicklung verbrauchte prozentische Stromarbeit s (unter Vernachlässigung anderer Oxydationsprodukte der Kohle) nach 100

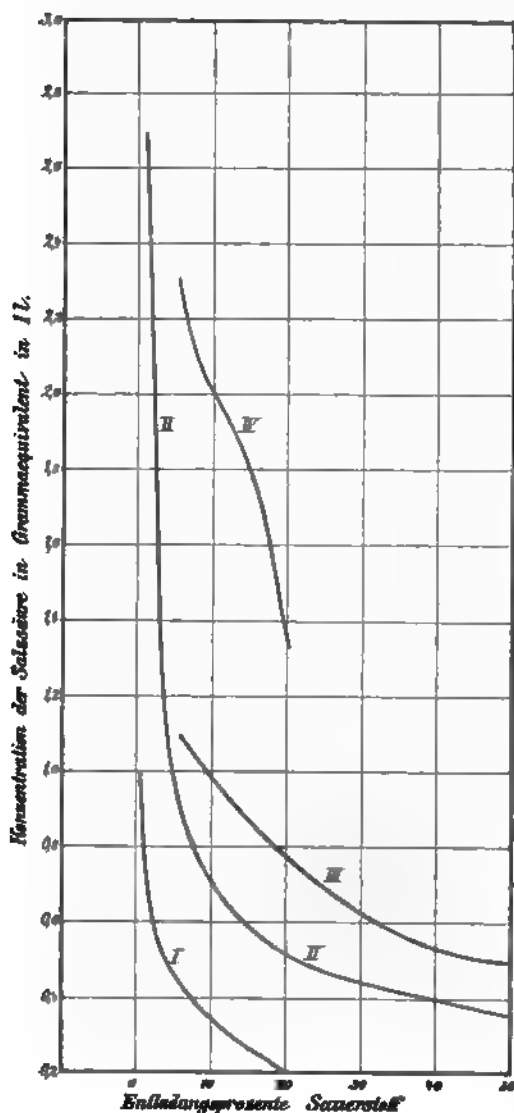


Fig. 99.

fordert, ergibt sich, wenn ein Gasgemenge dem Volumen nach $a\%$ Cl_2 , $b\%$ CO_2 und $c\%$ O_2 enthält, die zur Sauerstoffentwicklung verbrauchte prozentische Stromarbeit s (unter Vernachlässigung anderer Oxydationsprodukte der Kohle) nach 100

$$s = a + 2(b + c) : 2(b + c), \text{ zu } s = \frac{100 \cdot 2(b + c)}{a + 2(b + c)}.$$

¹⁾ M. LEBLANC, Zeitschr. phys. Ch. 8, 299 (1891).

²⁾ Zeitschr. Elektroch. 7, 1085 und 1086 (1901).

ie für verschiedene Kohlenarten bei allmählich abnehmender Salzsäure-
ration so gefundenen Werte der Sauerstoffentwicklung sind durch die
in Fig. 99 wiedergegeben. Kurve I stellt zum Vergleich die oben an-
den, von HABER und GRNBERG gefundenen Werte für glattes Platin dar,
II bezieht sich auf eine sehr dichte Retortenkohle, Kurve III auf eine viel
e und angreifbarere Kunstkohle, und Kurve IV wurde mit einer Kohle
a, welche dem Augenschein nach von vielen größeren und kleineren Hohl-
durchsetzt war. Hier ist, wie man sieht, schon eine sehr bedeutende
säureentwicklung vorhanden, wenn die Salzsäure in der Umgebung der
noch 2-normal ist, und in 1-normaler Salzsäure ist die Kohlensäuremenge
n den anderen Kohlen beträchtlich.

ektrolysiert man in analoger Weise eine starke, neutrale Alkalichloridlösung
lt durch häufige Neutralisierung des kathodisch entstehenden Alkalis hier
utralität tunlichst aufrecht, so beobachtet man z. B. bei den für die
II und III benutzten Kohlen bei 78 bis 80° im Verlauf längerer Elektro-
bzw. 9 % CO_2 im Anodengase, und daß nach dem Durchgang von 28 Am-
nden die Anodenlauge durch freie Säure 0,046- bzw. 0,32-normal ist,
l sie in bezug auf den Chloridgehalt noch etwa 3-normal ist. Der von
eorie (S. 364, 370 u. 371) angezeigte Einfluß der Stromdichte und der
atur auf den Verlauf der anodischen Sauerstoffentwicklung, also auch auf
gen der anodischen Ansäuerung neutraler Chloridlösungen an Kohlenanoden
urch folgende Versuche¹⁾ erläutert, bei denen während einer längeren in
en beschriebenen Weise durchgeführten Elektrolyse einer starken Chlor-
lösung die Versuchsbedingungen mannigfach gewechselt wurden.

Kohle von der gleichen Art wie für Kurve III in Fig. 99				Sehr harte und widerstandsfähige Kunstkohle			
h er se en	Tem- peratur in Grad C	Strom- stärke in Ampere	% CO_2 im Anoden- gase ²⁾	Zeit nach Beginn der Elektrolyse in Stunden	Tem- peratur in Grad C	Strom- stärke in Ampere	% CO_2 im Anoden- gase ²⁾
	20	3,0	4,2	1	84	3,0	5,3
	23	3,0	4,8	2	76	3,0	3,4
	83	3,0	35,9	3	85	3,0	4,3
	81	3,0	27,2	3 1/2	84	3,0	4,4
	—	3,0	24,7	4 3/4	80	1,1	8,4
	79	3,0	21,7	5 1/2	80	1,1	8,6
	83	3,0	25,2	6 1/4	80	6,0	3,2
	82	1,0	74,2				
	83	1,0	74,4				
	84	6,0	13,5				
	81	6,0	12,4				
	18	3,0	2,8				
	19	3,0	4,5				

mehr man also durch hohe anodische Stromdichte die Elektrolyse an
Benfläche der Anode verlegt, und je mehr man durch niedrige Temperatur
tentladung der OH' des Wassers ausschließt, mit um so besserer Strom-
te und in um so höherer Reinheit gewinnt man das Chlor, um so schwächer
Ansäuerung des Elektrolyten an der Anode. Bei gewöhnlicher Temperatur
en reichliche Mengen Chloratsauerstoff zugleich mit der Salzsäure, bei
Temperatur (80 bis 100°) aber, bei welcher wir auch an Platinanoden bei

Zeitschr. Elektroch. 7, 1089 (1901).
Die Sauerstoffentwicklung war stets ganz gering.

der Salzsäureelektrolyse die Chlorsäurebildung sehr stark vermindert sahen, sie an Kohlenanoden meist verschwindend klein.

Erinnert sei hier daran, daß Salzsäurebildung an Kohlen auch eintreten kann, wenn diese zu stark bituminös oder etwa durch Paraffin usf. ihrer Porosität beraubt sind. Solange das kathodische Alkali von der Anodenlauge fern bleibt, muß diese durch die Chlorierung solcher wasserstoffhaltigen Verbindungen verbraucht werden, und zwar ohne entsprechende anodische Sauerstoffentwicklung, während wie wir sahen (S. 372), bei freier Vermischung von Kathoden- und Anodenlauge eine anfangs neutrale Chloridlösung durch jenen Vorgang alkalisch wird.

b) Allgemeine Gesichtspunkte für die elektrolytische Darstellung von Chlor und Alkalihydrat.

Durch Elektrolyse kann man Chlor ohne weiteres sowohl aus der Salzsäure als auch aus den Lösungen von Metallchloriden gewinnen. Letzteres wird, wie oben gezeigt, z. B. bei der Gewinnung von Nickel oder Zink aus ihren Chloridlösungen technisch betrieben, das Chlor dann aber häufig zur Aufschließung neuen Ausgangsmaterials verwendet. Salzsäure wird zurzeit technisch nicht elektrolysiert¹⁾, weil das einzige hierbei an der Kathode entstehende Produkt, Wasserstoff, keinerlei ausgedehnte Verwendung findet, also seinerseits die Elektrolyse nicht bezahlt macht, während die wässrige Lösung der Alkalichloride unmittelbar bei der Elektrolyse außer dem Chlor die für die ganze chemische Industrie überaus wichtigen Alkalihydrate liefert.

Damit dies geschehen kann, muß die Elektrolyse der Alkalichloridlösungen so geleitet werden, daß die kathodischen Produkte von den anodischen möglichst getrennt bleiben. Man darf dabei nicht vergessen, daß es an erster Linie der gasförmige Wasserstoff ist, welcher das an der Kathode zugleich mit ihm entstehende Alkali sehr schnell mit anderen von ihm berührten Teilen des Elektrolyten vermischt. Es sind wesentlich drei Wege, auf denen man bisher technisch das genannte Problem durchgeführt hat:

1. Man umschließt den Anodenraum und trennt ihn vom Kathodenraum durch ein poröses Diaphragma, Diaphragmenverfahren.

2. Man ordnet die Elektroden so an, daß eine nichtleitende, nicht poröse Scheidewand die gegenseitige Vermischung von Kathoden- und Anodenlauge verhindert, während die von den Elektrodengasen nicht getroffenen Flüssigkeitsschichten frei miteinander in Verbindung stehen. Von den vielerlei nach diesem Grundsatz denkbaren Konstruktionen benutzt die Technik bisher nur die als Glockenverfahren bezeichnete Ausführungsform.

3. Man vermeidet überhaupt das Entstehen von Alkalihydrat und Wasserstoff an der Kathode, indem man als Material für diese Quecksilber anwendet, und zersetzt das an der Kathode entstandene Alkalimetallamalgam außerhalb der eigentlichen Zelle durch Wasser, unter Rückgewinnung des Quecksilbers und Vermeidung der Bildung von Alkalihydrat; Quecksilberv Verfahren.

Nach diesen verschiedenen Verfahren gewinnt man verhältnismäßig einfach aus Alkalichloriden gleichzeitig Alkalihydrat und Chlor, welches letzteres man durch Überführung in Chlorkalk oder durch Verflüssigung transportfähig macht. Vor Einführung der Elektrolyse wurden diese wichtigen Erzeugnisse der chemischen Großindustrie auf verhältnismäßig umständlichen Wegen rein chemisch dargestellt, die Alkalihydrate vor allem stets erst durch die Kaustizierung zunächst bereiteter Karbonate. Man hat daher geglaubt, daß die Elektrolyse sehr bald die älteren Gewinnungsarten von Alkali und Chlor verdrängen würde. Dies ist aber bisher

¹⁾ Versuche, die Salzsäure zur elektrolytischen Chlordarstellung zu benutzen s. F. OETTE Zeitschr. Elektroch. 2. 57 (1895); G. v. KNORRE und M. PÜCKERT, D. R. P. 83565 (1895).

eise eingetreten und wird sich in der nächsten Zukunft kaum wesentlich gestalten als bisher.

groß der Vorteil nämlich ist, welchen die Elektrolyse durch die Möglichkeit, gleichzeitig Chlor und Alkali darzustellen, so liegt hierin doch zugleich ein Nachteil, daß man diese beiden Produkte hierbei stets in äquivalenter Menge gewinnen muß. Die Verwendungs- und Absatzgebiete beider sind aber verschieden, und zwar verbraucht die Technik viel weniger Chlor als Alkali.

früher der Chlorkalk als Nebenprodukt beim Leblancschen Sodaverfahren dabei gewonnenen Salzsäure in dem je nach den Marktverhältnissen erforderlichen

Umfange hergestellt wurde, und zwar vor Eintritt der Elektrolyse in den Betrieb etwa 1 Tonne desselben neben 2 bis 3 Tonnen Soda, so müßten, bei der Alkalibereitung, und zwar auch die der kohlensauren Alkalien, allein

die Wege der Elektrolyse geschehen, auf die gleiche Menge Soda etwa 1 Tonne Chlorkalk bereitet werden. Für so große Mengen desselben aber besteht keine Verwendung.

haben sich daher die Verhältnisse so entwickelt, daß die Elektrolyse den größten Teil der von der Industrie verlangten Chlorproduktion bestreitet und dieser entsprechende Alkalimenge liefert. Diese deckt noch nicht völlig die kohlensauren Alkali vom Markt geforderten Mengen. Das Bestreben der chemisch arbeitenden Fabriken, in immer vollständigerem Maße die Bedürfnisse der Industrie nach kohlensauren Alkali ihrerseits zu befriedigen, hat zurzeit schon die Chlorproduktion an Chlorkalk herbeigeführt, welche zunächst die weitere

Entwicklung der elektrolytischen Betriebe zurückhält und diese nötigt, nach neuen Anwendungsgebieten ihres Chlors, wie z. B. der Chlorierung organischer Stoffe, zu halten. Welchen Umfang die Verwendung des Chlors in der technischen organisch-chemischen Synthese besitzt, erläutert die Tatsache, daß in der BADISCHEN ANILIN- & SODAFABRIK eine mit 4000 Pferdestärken arbeitende Anlage zur Natriumelektrolyse nach dem Diaphragmenprozeß in Betrieb ist, deren Produktion zum größten Teil zur Erzeugung der für die Herstellung künstlichen

erforderlichen Mengen von Monochloressigsäure und Natriumhypochlorit wird. Endlich wird ein recht beträchtlicher und stetig zunehmender Teil des elektrolytisch erzeugten Chlors nach sorgfältiger Trocknung verflüssigt¹⁾ und in eisernen Flaschen zum Transport, um den Chlorbedarf kleinerer Betriebe zu decken.

Daß man etwa auch die Soda aus elektrolytisch erhaltenem Natron ökonomisch bereiten könnte, ist wohl ausgeschlossen, da der Ammoniaksodaprozeß die Verbindung in sehr rationeller und billiger Weise herzustellen gestattet. Ammoniaksoda ist — wenigstens in Deutschland — auch die einzige Quelle für Natron außer der Elektrolyse. Der ältere Leblanc-Prozeß aber, nach dem noch 1895 auch in Deutschland und Österreich mehrere der bedeutendsten Fabriken arbeiteten, ist heute — mit Ausnahme einiger großen englischen Fabriken — aufgegeben, da der besondere Vorzug, daß er das Natrium des Kochsalzes liefert, daß aber dessen Chlorgehalt in Gestalt von Salzsäure gewonnen und aus dieser leicht in freiem Zustande abgeschieden werden konnte, bei der Elektrolyse viel einfacher und günstiger erreicht wird, zumal diese bei der Kohlensäure das wertvollere kohlensaure Alkali unmittelbar gewinnen läßt.

Das Kaliumhydrat wurde früher durch Kaustizierung von Kaliumkarbonat hergestellt. Da aber gerade dessen Herstellung aus Chlorkalium mancherlei Schwierigkeiten bietet, so war es zunächst die Herstellung von Ätzkali, welche von der Elektrolyse vollständig in die Hand genommen wurde. Eine gegebene Strommenge liefert mehr kg Ätzkali als Ätznatron, an Spannung braucht die Herstellung

von Ätzkali

von Ätznatron

an Spannung

¹⁾ Über das hierbei jetzt meist benutzte, von der BADISCHEN ANILIN- & SODAFABRIK ausgearbeitete und im größten Maßstabe durchgeführte Verfahren vgl. D. R. P. 50329 (1888).

beider etwa den gleichen Betrag; es bedarf daher eine bestimmte Gewichtsmenge Ätzkali zu ihrer elektrolytischen Darstellung eines kleineren Betrages an elektrischer Energie als die gleiche Menge Ätznatron. Da Deutschland ja allein im europäischen Kalilager ist, hat sich hier am frühesten das technische Interesse der Bildung der elektrolytischen Chlor- und Alkalibereitung zugewandt und hat dieses Problem seine erste technische Lösung gefunden. Die weitere Entwicklung des Verfahrens hat aber sehr bald gezeigt, daß auch die Darstellung von Ätznatron sehr wohl ökonomisch möglich ist, sofern für das gleichzeitig erhaltene Chlor eine genügende Verwendung besteht. Zurzeit gelangen schon sehr beträchtliche Mengen elektrolytisch gewonnenen Ätznatrons auf den Markt, wenngleich der größere Teil desselben noch für absehbare Zeit durch Kaustizieren von Ammoniak soda ersetzt werden dürfte.

Als drittes Hauptprodukt liefert die Elektrolyse der Alkalichloride auch Chlor und Alkalihydrat stets Wasserstoff, dessen Menge im allgemeinen der angewandten Strommenge entspricht. Eine größere Anzahl von Werken läßt aber noch den Wasserstoff unbenutzt in die Atmosphäre entweichen. Würde er in offenen Gefäßen sich frei entwickeln, so würde er große Mengen alkalischer Chlorlösung in feinsten Tröpfchen überall in die Umgebung der Bäder verspritzen. Man pflegt daher auch die Kathodenräume der Bäder abzudecken und den Wasserstoff aus wenigen Rohren austreten zu lassen, wodurch der genannte Übelstand sehr vermindert wird. Es ist nun auch leicht, den Wasserstoff durch Rohrleitung an Stellen zu führen, wo er Verwendung findet. Größere Fabriken führen zu ihren eigenen Leuchtgasanstalten zu und benutzen ihn als Brenngas in ihren Laboratorien. An anderen Stellen wird er verdichtet, um im komprimierten Zustande, z. B. zur Füllung von Luftballons (S. 191), zu dienen. In sehr eigentümlicher Weise findet der bei der Alkaligewinnung frei werdende Wasserstoff nach dem oben (S. 328) beschriebenen Verfahren von C. F. BOEHRINGER & SÖHNE unmittelbar an der Kathode Verwendung, indem er, wenn diese aus Kupfer besteht, zur Reduktion aromatischer Nitroverbindungen dient.

Die Elektrolyse wässriger Chloridlösungen liefert stets mehr oder weniger verdünnte wässrige Lösungen von Alkalihydraten, und diese bedürfen immer des Eindampfens, also des Dampfes. Hier liegt also eine Fabrikation vor, welche durchaus nicht allein auf billige Wasserkräfte angewiesen ist, sondern auch mit billigen Kohlen erfolgreich arbeiten kann (S. 34). In der Tat wird die elektrolytische Darstellung von Alkali und Chlor heute vielfach fern von großen Wasserkraften an Orten, wo billige Kohlen zur Verfügung stehen, mit gutem Erfolg betrieben.

Die Ausgangsmaterialien für die technische Alkalichloridelektrolyse sind das wesentlich aus Karnallit gewonnene Chlorkalium und das in Gestalt von natürlich vorkommendem Steinsalz oder in natürlichen Salzsolen zur Verwendung gelangende Chlornatrium.

Das Chlorkalium wird in sehr verschiedenem Reinheitsgrade von 80 bis 99% KCl in den Handel gebracht. Die Hauptverunreinigung ist Chlornatrium. Dieses würde bei der Elektrolyse dem Kalihydrat einen gewissen Gehalt an Natronhydrat erteilen. Da aber die Hauptmenge des Kalihydrats zur Bereitung der Kaliseife, der Schmierseife, dient, und diese schon bei einem Gehalt von 2% an Natronhydrat im Kalihydrat körnige Ausscheidungen von Natronseife bekommt, wendet man zweckmäßig tunlichst reines Chlorkalium an. Das tatsächlich zur Elektrolyse benutzte Chlorkalium darf höchstens 1% $NaCl$ enthalten, enthält aber in Wirklichkeit¹⁾ nur etwa 0,6% $NaCl$, manchmal wohl auch noch etwas weniger. Als weitere und zwar hier sehr beachtenswerte Verunreinigung des Chlorkaliums kommt ein kleiner Gehalt von Sulfaten in Frage, ferner gering

¹⁾ Nach gütiger Privatmitteilung von Herrn Professor Dr. PRECHT, Neu-Staßfurt.

Calcium und Magnesium. Der SO_4 -Gehalt des Chlorkaliums dürfte 4 % betragen.

den Grad der Reinheit des natürlichen Steinsalzes geben folgende von Staßfurter Steinsalz Auskunft:

$NaCl$	$MgCl_2$	$CaSO_4$	$MgSO_4$	$CaCl_2$
99,73	Spur	0,27	—	Spur
98,55	—	1,49	0,23	—
98,42	0,24	0,99	—	0,53

den Stellen treten Salzsolen zutage, welche meist nur verdünnt sind, 3 % $NaCl$ enthaltend, und dann durch Gradieren konzentriert werden, wenn sie so stark sind, daß sie ohne weiteres zur Elektrolyse sich eignen. Könnte z. B. von der Reichenhaller Edelsole gelten, welche 22,44 % $NaCl$, $CaCl_2$ und 0,42 % $CaSO_4$ enthält, tatsächlich aber nicht elektrolytisch wird. Sehr oft enthalten die Solen erheblich größere Mengen Calciumsalze als diese im Verhältnis zum Chlornatrium, dann dürften sie sich zu erörternden Gründen kaum für elektrolytische Zwecke verwendbar sein. Welche von natürlichen Solen wohl nur die reinsten erfolgreiche Veränderungen können.

Elektrolyse verlangt sehr reine Lösungen der Alkalichloride. Würden offenbar unwesentlichen Mengen von Sulfaten, wie sie das Chlor enthält, in die Zersetzungszellen mit übergehen, so würde sich bald, danach sehen werden, die Salze im Betriebe immer nur teilweise umgewandelt zu werden wieder ergänzt werden, das Sulfat in den der Elektrolyse unterworfenen Lösungen immer mehr anreichern. Das aber würde sehr bald eine Beschädigung der Anodenkohlen zur Folge haben. Das SO_4 wandert mit

in die Poren der Kohle ein. Hier wird Cl' entladen zu freiem Chlor, entweicht, daneben entwickelt sich auch Sauerstoff und hinterläßt H' , und SO_4 freie Schwefelsäure bilden. Durch weiteres Einwandern der SO_4 immer mehr freie Schwefelsäure in der Kohle, die Lösung in der Kohle wird besser leitend. Dadurch wird das Eindringen des Stromes in die Kohle und die Bevorzugung der in ihnen vorhandenen Lösung für die Elektrolyse begünstigt. An dieser beteiligen sich dann immer mehr SO_4 , und weniger die stets in verhältnismäßig kleiner Menge in den Poren der verweilenden Cl' , die anodische Sauerstoffentwicklung wird sehr lebhaft, hört sehr bald auch die besten Anodenkohlen. Da durch die Elektrolyse SO_4 aus den Poren der Kohle nicht verschwinden, sondern sie sich in der Kohle immer mehr anreichern, so können schon kleine SO_4 -Mengen in der gegebenen Richtung sehr schädlich wirken, und sie sind daher stets vor der Elektrolyse aus den Lösungen des frischen Salzes zu entfernen. Das geschieht durch Zusatz von Chlorbaryum; erst nach dem Absetzen des gefällten Baryums gelangen die Chlorkaliumlösungen zur Elektrolyse.

Chlornatrium enthält neben Sulfaten stets nicht ganz unerhebliche Mengen von Calcium- und Magnesiumsalzen. Würden diese zur Elektrolyse verwendet, so würden entweder alsbald oder nach kurzer Anreicherung dieser Salze in dem dem Betriebe unterworfenen Salzen Kalk- und Magnesiahydrat in der alkalischen Alkalilauge sich abscheiden. Ein gewisser Teil des Stromes würde durch die Zersetzung des gewünschten Natriumhydrats diese wertlosen Stoffe liefern. Man kann diese vor der Elektrolyse aus den derselben zuzuführenden Salzen auf andere Weise abscheiden. Dies geschieht durch Sodazusatz zur Lösung des Salzes, worauf mit Chlorbaryum das Sulfat zu entfernen ist. Erst so gereinigte Lösungen gelangen zur Elektrolyse. Es liegt auf der Hand, daß je reineres Stein- je reinere Salzsole von der Natur zur Verfügung gestellt wird, um so billiger und besser der Betrieb zu gestalten ist.

c) Das Diaphragmenverfahren.

α) Allgemeines. Die Möglichkeit, bei Trennung von Anoden- und Kathodenraum durch ein Diaphragma, durch Elektrolyse von Chlornatriumlösung die Hauptprodukte des Leblanc-Prozesses, Soda und Chlor herzustellen, wies W. HEMPEL¹⁾ durch Versuche im kleinen nach. Inzwischen war aber die Industrie bereits lebhafter Tätigkeit, diese Elektrolyse technisch durchzuführen. Im Jahre 1886 schon hatte die Firma MATTHES & WEBER in Duisburg das für die Durchführung des Diaphragmenverfahrens grundlegende Problem der Herstellung eines für den beabsichtigten Zweck chemisch und mechanisch dauerhaften Diaphragmas gelöst, indem sie einen Weg fand, aus dem gegen Alkali und Chlor chemisch widerstandsfähigen Portlandzement sehr feste Diaphragmen von guter Porenhier zu herstellen. Mit Hilfe derselben wurde dann unter Leitung von STROOF in Griesheim das Diaphragmenverfahren in fünfjährigen Versuchen so durchgebildet, daß 1890 die erste größere Anlage zur elektrolytischen Gewinnung von Alkali und Chlor in Betrieb gesetzt werden konnte²⁾. Das Verfahren hat sich dauernd bewährt und ist allmählich an verschiedenen anderen Orten eingeführt worden. Die zu seiner Durchführung 1895 gegründete Gesellschaft GRIESHEIM-ELEKTROLYSE betreibt große Werke in Griesheim, Rheinfelden und Bitterfeld, welche eine Schätzung nach insgesamt mit gewiß 5000 bis 6000 Pferdestärken Alkali und Chlor produzieren, und ihr Verfahren bei anderen Fabriken, z. B. der BADISCHE ANILIN- & SODAFABRIK u. a. im großen Maßstabe eingeführt haben. Man kann kaum zu hoch greifen, wenn man annimmt, daß in Deutschland insgesamt 130000 Pferdestärken auf dieses Verfahren verwendet werden.

In Frankreich ist ein von dem Griesheimer in mancher konstruktiven Hinsicht abweichendes Verfahren von OUTHENIN, CHALANDRES FILS & Co. und COLAS & GÉRARD³⁾ ausgearbeitet worden, nach welchem einige größere, an Wasserkraften aber fern von Kohlen gelegene Werke der Schweiz und Savoyens eine Zeitlang gearbeitet haben, allem Anschein nach aber ohne dauernden ökonomischen Erfolg, da sie ihren Betrieb wieder eingestellt haben.

Nach einem besonderen Verfahren von HARGREAVES & BIRD wird der Diaphragmenprozeß in kleinerem Umfange in England seit kurzem ausgeführt. Die Anfangs vorhandenen Schwierigkeiten scheinen seit 1901 überwunden, seit welcher Zeit die ELECTROLYTIC ALKALI Co. in Middlewich, Cheshire, das genannte Verfahren mit etwa 700 Pferdestärken betreibt⁵⁾.

In sehr erheblichem Umfange wird der Diaphragmenprozeß auch in Nordamerika durchgeführt, wo wesentlich die poröse Asbestdiaphragmen benutzende Arbeitsweisen von CARMICHAEL⁶⁾, LE SUEUR⁷⁾ und Mc. DONALD⁸⁾ im Gebrauch sind. Insbesondere wird hier dieser Prozeß von sehr großen Zellstoff- und Papierfabriken betrieben, welche allerdings dabei ausschließlichen Wert auf das Chlor legen, und dieses zur Gewinnung von Bleichlauge durch entgegenrieselnde Kalkmilch leiten (vgl. S. 373), während das an der Kathode gewonnene Alkali vielfach in die Flußläufe abgehen gelassen wird⁹⁾. Eine derartige Arbeitsweise ist nur dort möglich, wo natürlich vorkommende Salzsole ein nahezu kostenlos zu erhaltendes Ausgangsmaterial liefert, und in wenig bewohnten Gegenden eine derartige Verunreinigung der Flüsse noch erträglich ist.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 22. 2475 (1889).

²⁾ D. R. P. 34888 (1886).

³⁾ G. LUNGE, Zeitschr. angew. Ch. 1896, 519.

⁴⁾ Zeitschr. Elektroch. 7. 843 (1901).

⁵⁾ BERND, Zeitschr. Elektr. 8, 213 (1902).

⁶⁾ Americ. Pat. 518710; Zeitschr. Elektroch. 1, 213 (1894).

⁷⁾ Zeitschr. Elektroch. 1, 140 (1894); 4, 215 (1897); 5, 29 (1898).

⁸⁾ Vgl. L. ROSTOSKY, Zeitschr. Elektroch. 11, 22 (1905).

⁹⁾ Vgl. F. HABER, Zeitschr. Elektroch. 9, 366 (1903).

Theoretische Grundzüge des Diaphragmenverfahrens mit einem Elektrolyten. Das Diaphragmenverfahren ist seiner Natur nach begrenztem Umfange eine Lösung des Problems der Alkalichloridelektrolyse rennten Elektrodenprodukten. Denn wenn auch das Diaphragma eine Scheidung von Anoden- und Kathodenraum herbeiführt, so muß es gleich porös sein, damit der in seinen Poren vorhandene Elektrolyt den durch das Diaphragma hindurchzuleiten vermag. Würde nun das im Anodenabteil entstehende Alkali gar nicht an der Stromleitung teilnehmen, so es sich hier so gut wie ohne Verlust ansammeln. Tatsächlich ist das Alkali in der Lösung sich ansammelnden Alkalisch durch seine große Wanderungsfähigkeit aber in hervorragendem Maße zum Transport negativer Ladungen : es wird daher einen mehr oder weniger bedeutenden Teil des Transportes des Stromes vom Kathoden- in den Anodenabteil übernehmen und damit verschwinden. Dadurch aber muß die Stromausbeute an Alkali sich vermindern. Da das in den Anodenraum eindringende OH' hier Chlor verbraucht, so wird die Ausbeute an diesem verkleinert.

Die Stromausbeute an Alkali¹⁾. Zwei Elektrolyte beteiligen sich an der Überführung einer bestimmten Elektrizitätsmenge im Verhältnis ihrer spezifischen Leitfähigkeiten, welche sie in der Lösung besitzen. Bei zwei so elektrolytisch dissoziierten Stoffen, wie es die Chloride und Hydrate von Alkalimetallen sind, wird die gegenseitige Beeinflussung ihrer Dissoziation eine gleichartige sein, daß wir das Verhältnis der Leitvermögen in der gegebenen Lösung annähernd gleich dem Verhältnis derjenigen Leitfähigkeiten setzen können, welche einerseits das Chlorid, andererseits das Hydrat geben würden, wenn sie für sich in der gleichen Konzentration wie in der gemischten Lösung vorhanden wäre. Sei ursprünglich, ehe Alkali an das Diaphragma gelangt, zur Überführung einer gewissen Elektrizitätsmenge durch einen dem Diaphragma entsprechenden Querschnitt 1 Äquivalent Alkalichlorid notwendig, so werden, wenn ein Äquivalent Chlorid am Diaphragma sich beimischt, x Äquivalente desselben an der Überleitung in das Diaphragma teilnehmen, und ebensoviel Äquivalente Alkali diese Tätigkeit abnehmen, so daß von diesem noch $(1 - x)$ Äquivalente Alkali besorgen. Ist κ_1 das spezifische Leitvermögen, welches das Chlorid aufbringen würde, wenn es unter sonst gleichen Bedingungen allein in der Lösung wäre, die entsprechende Größe für das Hydroxyd, so ist sehr angenähert das Verhältnis

$$\frac{1 - x}{x} = \frac{\kappa_1}{\kappa_2} = \frac{c_1 \gamma_1 A_{\infty_1}}{c_2 \gamma_2 A_{\infty_2}},$$

in der c_1 die Konzentration, γ_1 den Dissoziationsgrad und A_{∞_1} das maximale molekulare Leitvermögen des Chlorids und die Werte mit dem Zeichen 2, die entsprechenden Größen für das Hydroxyd bedeuten. Es ergibt sich:

$$x = \frac{1}{1 + \frac{c_1 \gamma_1 A_{\infty_1}}{c_2 \gamma_2 A_{\infty_2}}}.$$

Die Zeit, in welcher an der Kathode ein Äquivalent Alkali entsteht, wandern, wenn zunächst nur das Chlorid die Stromleitung durch das Diaphragma übernimmt, nur n Äquivalente Chlorion aus dem Kathodenraum fort, wenn n die Überzahl des Chlorions in dem betreffenden Chloride ist, und $(1 - n)$ Äquivalente Alkali wandern vom Anodenraume her ein, und geben zusammen mit den n Chlorionen verlassenen Alkali-Kationen das eine Äquivalent derselben, zusammen mit den an der Kathode aufgetretenen OH' das Hydroxyd.

ausmacht. Da nun auf ein Äquivalent entstehendes Alkalihydrat nur π Äquivalente Chlorid verschwinden, nimmt das Alkali schneller im Kathodenraum als das Chlorid ab. Andererseits ist ja A_{∞_2} sehr erheblich größer als A_{∞_1} (S. 387), d. h. in dem Bruch $\frac{c_1 \gamma_1 A_{\infty_1}}{c_2 \gamma_2 A_{\infty_2}}$ wächst im Verlauf der Elektrolyse der Nenner sehr viel schneller als der Zähler abnimmt. Der Wert des Bruches wird in gleichem Maße kleiner, also derjenige von x immer größer, d. h. der Anteil Hydroxyds an der Stromüberführung in das Diaphragma hinein nimmt sehr rasch zu mit der Konzentration des Hydroxyds. Dadurch aber wird die Stromausbeute an Alkali in immer stärkerem Maße vermindert, je konzentrierter durch die Elektrolyse das Alkali im Kathodenraume wird.

Würde die Stromleitung allein durch das Hydroxyd erfolgen, so würde wenn π' die Überführungszahl des Hydroxyds ist, in der Zeit, in welcher 1 Äquivalent Hydroxyd an der Kathode entsteht, π' Äquivalente Hydroxyd durch das Diaphragma auswandern, und die Stromausbeute A in dieser Zeit wäre:

$$(\eta) \quad A = 1 - \pi'.$$

Wenn nun statt eines Äquivalentes Alkali an der Stromleitung nur der Bruchteil x teilnimmt in der Zeit, in welcher 1 Äquivalent Alkali entsteht, so ist in dieser Zeit die Stromausbeute

$$(\vartheta) \quad A = 1 - x \pi'.$$

Setzt man hier den oben gefundenen Wert von x ein, nimmt in erster Näherung $\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = 1$ an, und bezeichnet das für gegebene Temperatur konstante

Verhältnis $\frac{A_{\infty_1}}{A_{\infty_2}}$ mit a , so erhält man

$$(\iota) \quad A = 1 - \frac{\pi'}{1 + a \cdot \frac{c_1}{c_2}}$$

als die Stromausbeute in dem Augenblicke, in welchem am Diaphragma das Konzentrationsverhältnis $\frac{c_1}{c_2}$ herrscht. Da hierin c_1 wie wir sahen, sich verhältnismäßig viel weniger ändert als c_2 , und noch dazu in einem allein durch die Änderung von c_2 bestimmten Maße, so ist die in jedem Augenblicke der Elektrolyse herrschende Stromausbeute wesentlich eine Funktion der in eben diesem Augenblicke herrschenden Alkalikonzentration.

Wie die Stromausbeute bei allmählich zunehmender Alkalikonzentration sich ändert, und welche Abnahme gleichzeitig der Chloridgehalt des Elektrolyten erfährt, zeigt der Verlauf folgender Elektrolyse¹⁾, bei welcher 700 ccm einer 140 g KCl enthaltenden Kathodenlösung gegenüber 500 ccm die gleiche Chloridkaliummenge enthaltender Anodenlösung mit einem Pukallschen Tondiaphragma und einer Platinanode bei 5 Ampere (d. h. 0,016 Amp/qcm Diaphragmenfläche) elektrolysiert wurden. Aus der am Ende jedes Zeitabschnittes gefundenen Chloridkonzentration (c_1) und Alkalikonzentration (c_2) wurde die in diesem Augenblicke herrschende Stromausbeute nach Formel (ι) berechnet.

Der zeitliche Verlauf der Stromausbeute an Alkali bei diesem Versuch ist durch die Kurve CD in Fig. 100 angegeben. Die mittlere Stromausbeute über die gesamte Versuchszeit ist durch das Verhältnis der Flächen $CDGF$ und $CEGF$ bestimmt, und kann aus dem Gewichtsverhältnis zweier gleich dichter

¹⁾ Zeitschr. anorg. Ch. 23. 193.

Zeitraum des Versuchs	Entstandene Alkalimenge in g	Im Kupfercoulometer gleichzeitig vom Strom niedergeschlagenes Cu in g	Mittlere Stromausbeute in dem betreffenden Zeitabschnitt	c_1	c_2	A ber. in % für das Ende des Zeitabschnittes
ersten 2 Stunden	17,78	11,47	88,06	0,2382	0,0418	81,3
weiten 2 Stunden	14,29	11,71	69,30	0,2224	0,0754	70,4
ritten 2 Stunden	13,60	11,61	66,50	0,2096	0,1071	62,6
vierten 2 Stunden	11,11	11,85	58,02	0,2066	0,1331	55,0

Stücke von der Größe dieser Flächen ermittelt werden. In obigem Falle so aus den für A berechneten Werten gefunden, während der Versuch eine Gesamtausbeute von 69% ergab.

Rechnerisch kann man das gleiche erreichen, indem man die Beziehung von A und c_2 darstellt. Diese Formel auf eine integrierbare Gestalt und dann das bestimmte Integral dieser innerhalb gewisser Grenzwerte von c_2 (s. Ph. Guye¹⁾) hat dieses Problem gelöst. Man findet zwar zunächst für einen während der Elektrolyse konstanten Chloridgehalt, also für eine Chloridlösung. Dann läßt sich, wie wir später probieren werden, die Beziehung zwischen A und c_2 auf die Form

$$A = \frac{1}{(1 + bc_2)^{\frac{1}{2}}}$$

wo b eine allein von der Temperatur

Natur des Chlorids abhängige Konstante ist. Sei nun in irgend einem beliebigen Zeitabschnitt die in die Lösung tretende Strommenge dF , so ist, über diese sehr kurze Zeit die Stromausbeute konstant setzen dürfen und theoretisch 1 Grammäquivalent und bei der Stromausbeute A nur A äquivalente Alkali erzeugt, die vom Strom in dieser Zeit gelieferte Alkalifraction dF . Ist das Volumen der Lösung = V , und dc_2 die Konzentrationsänderung des Alkalis in der gedachten Zeit, so ist:

$$A \cdot dF = V dc_2$$

$$dF = V(1 + bc_2)^{\frac{1}{2}} dc_2$$

Durch Integration zwischen den Werten c_2' und c_2'' folgt:

$$mF = V \left[\frac{3}{4} \cdot \frac{1}{a} (1 + bc_2'')^{\frac{3}{2}} - \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{a} (1 + bc_2')^{\frac{3}{2}} \right]$$

Diese Formel gibt entweder an, wieviel (m) mal 96540 Coulombs aufzuwenden sind, um im Volumen V von der Alkalikonzentration c_2' zu c_2'' zu gelangen oder welche Alkalikonzentration zu erreichen ist, wenn man die Elektrizitäts-

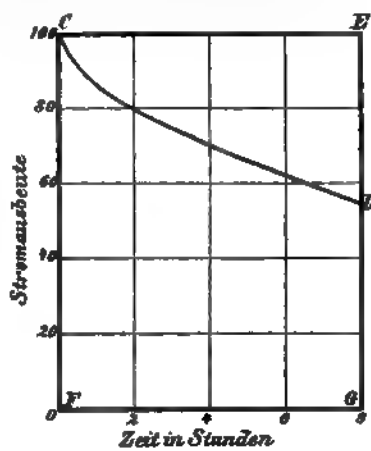


Fig. 100.

menge mF einer Lösung vom Anfangswert der Alkalikonzentration c'_2 zu. Ist dieser = Null, so wird

$$(\xi) \quad mF = V \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{a} \left[(1 + b c''_2)^{\frac{4}{3}} - 1 \right] .$$

Um auch die mittlere Stromausbeute unter den gemachten Voraussetzungen zu finden, wollen wir die Kurve CD in Fig. 100 als der Beziehung der Stromausbeute zur fortschreitenden Alkalikonzentration entsprechend betrachten, daß sie wie dort die Beziehungen jener zur Zeit darstelle, mit der ja die Alkalikonzentration fortschreitet. Dann ist mit Rücksicht auf Formel κ die Fläche $CDGF$ allgemein gegeben durch das Integral

$$\int_{c'_2}^{c''_2} \frac{dc_2}{(1 + b c_2)^{\frac{4}{3}}} ,$$

während $CEGF = 1 \cdot c''_2$ ist, wenn die theoretische Ausbeute = 1 gesetzt und c''_2 die ganze Alkalizunahme bezeichnet. Sei die Konzentration anfangs wieder c'_2 und am Ende der Elektrolyse c''_2 , also $c''_2 = c'_2 - c'_2$, so wird die mittlere Stromausbeute A_m , also das Flächenverhältnis $\frac{CDGF}{CEGF}$.

$$(o) \quad A_m = \frac{1}{c''_2 - c'_2} \int_{c'_2}^{c''_2} \frac{dc_2}{(1 + b c_2)^{\frac{4}{3}}} = \frac{1}{c''_2 - c'_2} \cdot \frac{3}{2b} \left[(1 + b c''_2)^{\frac{2}{3}} - (1 + b c'_2)^{\frac{2}{3}} \right] .$$

Ist die Anfangskonzentration $c'_2 = 0$, so wird:

$$(\pi) \quad A_m = \frac{3}{2b c''_2} \left[(1 + b c''_2)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] .$$

Diese Formeln finden ihre Bestätigung durch folgende Versuchsreihe, welcher 275 Liter einer gesättigt gehaltenen Chlornatriumlösung bei 50° 1150 Ampere elektrolysiert wurden; der Elektrolyt enthielt anfangs schon 26 $NaOH$ in 1 Liter. Für die Konstante b fand GUYE den Wert 2,50¹⁾. Daraus kann man leicht nach Formel (ν) die mit bestimmten Strommengen, also zu bestimmten Zeiten, zu erwartenden Alkalimengen vorausberechnen, oder nach Formel (o) die mittlere Stromausbeute finden, mit welcher eine gewünschte Menge Natronhydrat darzustellen ist. Es ergab sich:

Zeit in Stunden.	c_2 gef. = g $NaOH$ in 1 Liter.	c_2 ber. = g $NaOH$ in 1 Liter.
0	0,653	26,1
6,8	1,29	51,6
13,8	1,94	77,4
21,5	2,58	103
29,6	3,22	129

$A_m = 56\%$ gefunden und 57% berechnet.

Aus Formel (ξ) folgt, daß zur Erzielung einer bestimmten Alkalikonzentration in gegebener Chloridlösung nur die Strommenge bestimmend ist, daß man frei über die Stromstärke bzw. die Zeitdauer einer Operation verfügen kann. Das ist nun zwar innerhalb ziemlich weiter Grenzen bewahrheitet worden, aber doch nicht allgemein zu. Der Grund hierfür liegt darin, daß außer bisher betrachteten, die Alkaliausbeute hauptsächlich bestimmenden Wanderungsverhältnissen der OH' und Cl' noch einige Nebenumstände hinzukommen, welche auf die Stromausbeute Einfluß haben.

¹⁾ Der Weg, b zu finden, ist von GUYE noch nicht genau mitgeteilt, auch nicht V von b für andere Bedingungen.

Außer der Auswanderung von OH' -Ionen unter der Wirkung des Potential-
differences in der Strombahn findet nämlich auch ein freiwilliges Eindiffundieren
von OH' in das Diaphragma infolge des Konzentrationsgefälles der OH' zwischen
den Seiten des Diaphragmas statt. Die hierauf beruhenden OH' -Verluste
sind bedingt durch die Dicke des Diaphragmas und den von der Durchlässigkeit
des Diaphragmas bestimmten Diffusionsquerschnitt, ferner von der Alkalikonzentration
im Kathodenraum, welche, da die OH' -Konzentration im Anodenraum
praktisch — Null gesetzt werden kann, das wirksame Konzentrationsgefälle gibt,
endlich von der Zeit und von der Temperatur, durch deren Steigerung alle
Diffusionsvorgänge sehr beschleunigt werden. Ein Bild von der Größe der hier-
mit möglichen Verluste zeigen folgende Versuche von A. TARDY¹⁾. Bei diesen
Versuchen bei 50° zwei gleich große, mit etwa 25prozentiger $NaCl$ -Lösung gefüllte
durch eine senkrecht stehende Pukallsche Platte getrennte Gefäße neben-
einander angeordnet, von denen das eine (G_1) von vornherein Alkali enthielt, das
andere (G_2) davon frei war. In beiden wurde die Lösung dauernd bewegt.

Dia- phragma	Größe der Diaphragmen- fläche in qcm	Porenvolu- men des Diaphragmas	g $NaOH$ in 1 Liter		t	Über- diffundierte g $NaOH$
			in G_1 anfangs	in G_2 nach t Tagen		
Nr. Ia	57,76	31,4 %	162,11	17,36	1,75	13,02
Nr. Ib	64	29,2	65,89	6,02	2,8	6,32
Nr. II	64	28,3	65,89	3,86	2,64	4,05
				2,99	1,66	3,14
Nr. III	64	28,9	65,89	5,60	2,96	4,20
				3,51	1,68	2,63

Die während einer Elektrolyse freiwillig das Kathodenabteil durch eine be-
stimmte Diaphragmenfläche verlassende Alkalimenge ist, wie man sieht, nur klein,
leicht kann die in der gleichen Zeit vom Strome auf die gleiche Diaphragmen-
fläche erzeugte Alkalimenge so groß gemacht werden, daß die Diffusionsverluste
gegenüber verschwinden. Je kleiner nun die Stromstärke ist, mit welcher
man unter sonst gleichen Bedingungen eine gewisse Alkalikonzentration erzeugt,
um so mehr Zeit haben die Diffusionsverluste, sich zu betätigen, um so kleiner
wird die Stromausbeute. Wurden z. B. 700 ccm einer 20 prozentigen Kalium-
chloridlösung bis zu einem Alkaligehalt von 9,8 g KOH in 100 ccm einmal mit
1 Ampere, und das andere Mal mit 1 Ampere elektrolysiert, so betrug dort die
Stromausbeute 69,9 %, hier 59,3 %. Es wird offenbar für jedes Diaphragma und
bei einer bestimmten Temperatur eine Grenze der auf die Diaphragmenfläche be-
wirkenden Stromdichte geben, oberhalb deren eine gewisse Alkalität erzielt werden
kann, ohne daß die Diffusionsverluste die Stromausbeute merklich beeinflussen.

Hierzu kommt nun noch, daß auch die elektrische Endosmose (vgl. S. 87)
am Diaphragma tätig ist, und zumal zu Beginn der Elektrolyse einen Flüssigkeits-
strom vom Anoden- zum Kathodenraum veranlaßt, durch welchen der Flüssigkeits-
meniskus in diesem über den in jenem emporgehoben wird. Hierdurch wird im
Anfang der Elektrolyse die OH' -Auswanderung aus dem Kathodenraum beein-
trächtigt, später findet unter dem hydrostatischen Überdruck im Kathodenraum
trotzdem ein Einströmen nach der Anode, durch die Elektroosmose aber dauerndes
Ausströmen in entgegengesetzter Richtung statt, dann dürften diese Erscheinungen
den Gang der Elektrolyse nur noch wenig beeinflussen.

Halten wir die Stromstärke so, daß am Diaphragma die Stromdichte nicht
zu klein ist, so vereinfacht sich die Betrachtung dieser verwickelten Erscheinungen
sehr, da alsdann die alleinige Berücksichtigung der rechnerisch zu verfolgenden

¹⁾ Dissertation Genf 1904, S. 42.

Ionenwanderungsvorgänge zu guter Annäherung an die Wirklichkeit führen auch die Technik stets das Bestreben hat, einen gegebenen Apparat möglichst hoher Stromstärke zu betreiben, so darf man die oben gegebene benutzen, um die gerade für den technischen Betrieb wichtigsten Eigenschaften des Diaphragmenverfahrens aus ihnen abzuleiten.

Formel (1) zeigt, daß Alkalihydrat in etwas höherer Konzentration beim Diaphragmenverfahren mit einigermaßen guter Stromausbeute nur in einem Überschusse an Chlorid gewonnen werden kann, und daß weder hohe Alkalikonzentration noch eine weitgehende Überführung des Chlors als Alkali möglich ist, soll die Stromausnutzung nicht gar zu klein werden wird daher als Produkt der Elektrolyse stets eine in bezug auf Alkali verdünnte, noch ziemlich chloridreiche Lauge erhalten, welche durch Erhitzen auf auskristallisierendes Chlorid und konzentrierte Alkalilösung zu verarbeiten ist. Die Ökonomie des Verfahrens beruht also, wie schon oben erwähnt, nicht nur auf den Preisen der elektrischen Energie, sondern ebensosehr auch auf den Kosten der Verdampfung.

Bedenkt man nun, daß um eine 5% Alkali enthaltende Lösung 10% iger Lauge zu konzentrieren, etwa 900 ccm Wasser aus 1 Liter abgedunstet sind, bei 10% iger Lösung aber 800 ccm, während der Bedarf an elektrischer Energie für diese mehr als doppelt so groß als für jene ist, so folgt, daß der Dampf nicht außerordentlich viel teurer ist als die elektrische Energie rationell ist, nur auf verdünnte Laugen hinzuarbeiten, doch ist da natürlich eine Grenze dadurch gesetzt, daß man die auf eine bestimmte Alkalimenge durch die Elektrolyse und die Verdampfer hindurchzuschleppende Salzmenge klein machen muß.

Ferner ergibt Formel (1), da in derselben für die Alkaliausbeute die Chloridkonzentration am bzw. auch im Diaphragma bestimmend ist, und da die Chloridkonzentration im Anodenraume auch diejenige im Diaphragma ist, daß es die Alkaliausbeute begünstigt, wenn im Anodenraum eine höhere Chloridkonzentration herrscht als im Kathodenraum¹⁾.

Die Formel (1) besagt weiter, daß unter sonst gleichen Umständen Natriumhydrat mit geringerer Stromausbeute als Kaliumhydrat beim Diaphragmenverfahren entsteht. Denn gibt man den Faktoren n' und α die den Natrium- bzw. Kaliumverbindungen entsprechenden Werte, wie sie die Übersichten auf Seite 65 liefern, so ergibt sich bei 18° für Natronlauge

$$A_{Na} = 1 - \frac{0,82}{1 + 0,501 \frac{c_1}{c_2}},$$

für Kalilauge

$$A_K = 1 - \frac{0,74}{1 + 0,545 \frac{c_1}{c_2}}.$$

Dies ist auch durch Versuche bestätigt, bei welchen unter sonst ganz gleichen Bedingungen etwa normale Kalilauge mit 73,3%, Natronlauge mit 70% Alkali ausbeute gewonnen wurde. Die Werte von n' sowohl wie von α sind nur wenig mit der Temperatur abhängig, und zwar (S. 65) so, daß mit steigender Temperatur sich die Ionen in ihren Überführungszahlen nähern. n' geht also mit steigender Temperatur immer mehr an 0,5, α an 1 heran. Damit verschwindet immer mehr der Unterschied zwischen A_{Na} und A_K , andererseits wachsen aber auch die Werte von A . Man arbeitet also zweckmäßig bei höherer Temperatur, darf aber hierbei nicht vergessen, daß diese auch die Diffusionsverluste

¹⁾ Zeitschr. anorg. Ch. 23. 191—192, Vers. 14 und 15.

also bei höherer Temperatur die Stromdichte am Diaphragma, oberhalb deren Diffusionsverluste zurücktreten, größer wird. Eine genaue experimentelle Prüfung der Forderungen der Theorie steht noch aus.

Die Stromstärke ist, wenn wir sie stets oberhalb dieser Grenze halten, allein für die Stromausbeute nicht maßgebend. Da die Vorgänge an der Kathode einfach und von der Stromdichte unabhängig sind, an der Anode, wie wir noch zu sehen werden, gerade durch hohe Stromdichte günstig gestaltet werden, so sollte man schließen, daß recht hohe Stromstärken besonders günstig wären. Das ist nicht immer der Fall, da dadurch die Badspannung unliebsam hohe Beträge annehmen kann. Ein großer Teil des Spannungsverbrauches beim Diaphragmenverfahren kommt nämlich auf Überwindung des Diaphragmenwiderstandes, und der Spannungsverbrauch ist um so größer, je größer die Stromstärke eine bestimmte Diaphragmenfläche durchfließen soll, je größer also die auf das Diaphragma bezogene Stromdichte ist. Diese Größe hat also eine für die Ökonomie des Prozesses sehr wichtige Bedeutung. Darf sie, wie gezeigt, einerseits nicht ein bestimmtes Maß nicht herabgehen, so darf sie doch auch zweckmäßig ein bestimmtes Maß nicht überschreiten, und wird daher auf mittleren Beträgen liegen, als welche bei den gewöhnlichen Zement- und Tondiaphragmen 0,01 bis 0,02 Amp./qcm gelten können. Je billiger die Kraft und je teurer das Salz, um so weiter darf man die Stromstärke für einen gegebenen Apparat steigern, um auf ein Minimum von Spannung eine bestimmte Salzmenge rascher umzusetzen, während die Kraftpreise niedrigere Stromdichte am Diaphragma wünschenswert machen. Da der Diaphragmenwiderstand mit steigender Temperatur stark abnimmt, ist vor allem in Hinsicht auf den Spannungsverbrauch die oben aus anderen Gründen ausgesprochene Forderung hoher Temperatur zu stellen; desgleichen ist hoher Salzgehalt der Lösung im Diaphragma auch aus diesem Grunde wichtig.

δ) Die Stromausbeute an Chlor. Da die Alkaliverluste beim Diaphragmenverfahren durch Auswandern von OH' in den Anodenabteil bedingt sind, müssen auch anodischen Vorgänge durch sie beeinflusst sein. Diese Beziehungen sind keine einfachen, da sie auch von der Art des Anodenmaterials abhängen.

Es sei zunächst eine Anode aus glattem Platin angenommen. Die durch das Diaphragma in den Anodenraum einwandernden OH' treffen hier mit einem Überschuß von gelöstem Chlor zusammen und geben damit unterchlorige Säure: $+ OH' \rightleftharpoons HOCl + Cl'$. Würde dieser Vorgang uneingeschränkt fort dauern, so würde der Chlorverlust doppelt so groß sein wie der Alkaliverlust. Tatsächlich ist bei den gedachten Platinanoden diese Folgerung in den ersten Stadien der Elektrolyse annähernd erfüllt. Wird die Konzentration der unterchlorigen Säure in der Lösung im Vergleich zu dem in ihr vorhandenen freien Chlor beträchtlicher, so wird sie immer mehr auch durch die neu aus dem Diaphragma heraustretenden H' zu Hypochlorit neutralisiert; dieses muß dann aber in Berührung mit überschüssiger unterchloriger Säure rasch Chlorat geben.

Die Erscheinungen gestalten sich jetzt bezüglich der Chlorsauerstoffverbindungen in der Anodenlösung ähnlich wie bei der diaphragmenlosen Elektrolyse schwach saurer Chloridlösungen an glatten Platinanoden. Im wesentlichen erfolgt die Chloratbildung sekundär; jedes so entstehende Atom aktiver Sauerstoff ist durch Wechselwirkung von $2 OH'$ und $1 Cl_2$ gebildet, also unter gleichen Ausbeuteverlusten an Alkali und Chlor. Daneben aber findet mit Ansteigen der Konzentration der $HClO$, also auch der ClO' , Entladung dieser Anionen, anodische Chloratbildung, statt, während Sauerstoff entweicht. Da $1 ClO'$ der $HClO$ aus $1 Cl_2$ und $1 OH'$ entstanden ist, und bei seiner Entladung 1 Äquivalent Sauerstoff statt Chlor auftritt, bedeutet die Entstehung von 1 Atom anodisch gebildeten Chloratsauerstoffs den Verlust von 3 Atomen Chlor für die Chlorausbeute. Andererseits entsteht nach Gleichung (19) auf 1 anodisch entladenes ClO' 1 H' , und dieses neutralisiert ein von der Kathode herandringendes OH' . Im ganzen

bedeutet also jedes durch anodische Chloratbildung entstandene Sauerstoffatomen einen Verlust von 3 Cl und 2 OH' .

Es muß hiernach an Platinanoden immer die Stromausbeute an Chlor hinter der an Alkali etwas zurückbleiben, wie es auch tatsächlich der Fall ist. Der Unterschied in der Stromausbeute an Kathode und Anode ist hier offenbar derjenige Stromanteil, welcher in der Anodenlösung die Ansäuerung durch unterchlorige Säure hervorbringt. Er erzeugt hier das unbeständige System: unterchlorige Säure neben starker Chloridlösung, welches sich langsam von selbst nach Gleichung (12) in Chlorat und Chlor verwandelt. Läßt man nach Schluß der Elektrolyse das System Zeit, seine Ruhelage einzunehmen, so ist das nunmehr insgesamt entwickelte Chlor dem kathodischen Alkali äquivalent, und den Ausbeuteverluste an beiden entspricht der Chloratsauerstoff. Seine Menge ist also an Platinanoden beim Diaphragmenprozeß nicht unbedeutend und um so größer, auf je stärker alkalische Kathodenlauge hingearbeitet wird¹⁾.

An Kohlenanoden erfolgt nun aber, wie oben (S. 386) dargetan wurde, sehr leicht neben der Chlorentwicklung eine Entladung von OH' des Wassers, also Salzsäurebildung in der Chloridlösung. Nehmen wir an, daß die Bedingungen an der Anode schon zu Beginn der Elektrolyse das Auftreten freier Salzsäure im Anodenraum erlauben. 2 H' derselben entstehen, wenn 2 OH' an der Anode an Stelle von 2 Cl' entladen werden. Würde nun alles eindringende OH' gerade die zu seiner Neutralisierung erforderliche Menge H' im Anodenraum finden, so würden Alkali- und Chlorausbeute einander gleich sein, es würde keine freie Salzsäure und kein Chlorat- und Hypochloritsauerstoff im Anodenraum verbleiben. Würde mehr Salzsäure an der Anode entstehen, als den einwandernden OH' entspräche, so müßte H' aus dem Anodenraum auswandern und würde im Kathodenraum Alkali neutralisieren und die Stromausbeute an diesem stärker vermindern, als es allein auf Grund der Wanderungsverhältnisse der Fall wäre. Da nun aber nicht alle entstehenden H' immer wieder auswandern, sondern auch diese sich mit den Alkalikationen in den Transport des positiven Stromes durch das Diaphragma teilen werden, wobei sie allerdings wegen ihrer großen Wanderungsgeschwindigkeit einen verhältnismäßig sehr großen Teil des Stromes übernehmen müssen, wird sich in dem gedachten Falle im Anodenraum freie Salzsäure ansammeln, und die Alkaliverluste werden nicht so groß wie die Chlorverluste sein. Langen andererseits die H' im Anodenraum nicht aus, die einwandernden OH' zu binden, so wird $HOCl$ und bald auch Chlorat im Anodenraume auftreten und die Erscheinungen werden sich denen an Platinanoden um so mehr nähern, je weniger freie Salzsäure an der Kohle entsteht. Dann wird wiederum, ähnlich wie an Platinanoden, die Chlorausbeute etwas hinter der Alkaliausbeute zurückbleiben. Die Chlorausbeute kann also gleich oder kleiner als die Alkaliausbeute, niemals aber größer sein als diese²⁾. Der Betrag der Ausbeutedifferenzen zwischen Kathoden- und Anodenraum be-

¹⁾ Zeitschr. anorg. Ch. 23, 186—192, 192—202.

²⁾ Etwas anderes ist es natürlich, wenn man dem Anodenraume dauernd von außen etwas Salzsäure zuführt. Dann wird deren anodische Entstehung, bei der ja Kohle zerstört und das entweichende Chlor verunreinigt wird, beeinträchtigt oder gehemmt, indem die H' keinerlei nennenswerte ClO' -Konzentration im Elektrolyten oder an der Anode gestatten, und die OH' -Entladung vermindern. Auf diese Weise könnte man z. B. an Platinanoden theoretische Ausbeute an Chlor erzielen, wenn man dauernd so viel Salzsäure in den Anodenraum treten ließe, daß sie die das Diaphragma passierenden OH' gerade neutralisiert. Diese Salzsäure aber würde man am besten gewinnen aus einem Teil des von der Kathode entweichenden Wasserstoffs und einem Teil des Chlors. Damit würde der Ausbeutegewinn wieder hinfällig. An Kohlen könnte dagegen die größere Reinheit des Chlors und die bessere Schonung der Anoden eine solche Arbeitsweise empfehlen: freilich erscheint angesichts der oben über das Verhalten von Salzsäure an Kohlenanoden angegebenen Erfahrungen zumal in der Wärme eine erhebliche Wirksamkeit eines kleinen Salzsäurezusatzes nur an sehr guten Kohlen möglich. Vgl. D. R. P. 116411 (1899) der Gesellschaft VOLTA.

freilich meist nur wenige Prozente der Gesamtstromausbeute. Die einfachsten Verhältnisse ergeben sich an Kohlenanoden, wenn weder Salzsäure noch Chlorsauerstoffverbindungen im Anodenraume sich anreichern. Dann kann man aus der Menge des Chlors unter Berücksichtigung der Formel auf S. 388 die jeweilige Stromausbeute annähernd finden. Sobald aber merkliche Stromanteile Chlorsauerstoffverbindungen liefern, ist eine solche Schlußweise unstatthaft, da dann die in einer gegebenen Zeit entwickelte Gasmenge nicht mehr genau der gleichzeitig eingetretenen Strommenge entspricht, ihre Verteilung auf die einzelnen Vorgänge also aus dem Mengenverhältnis von deren Produkten im Gase nicht geschlossen werden kann.

Die Bedingungen, welche eine mehr oder weniger starke Salzsäurebildung an Kohlenanoden veranlassen, haben nun mit dem Verlauf der kathodischen Prozesse nichts zu tun. Wir sahen oben, daß in erster Linie die Natur der Kohlen, dann auch Stromdichte, Temperatur und Chloridkonzentration die anodische Salzsäurebildung bestimmen. Da eine hohe Temperatur des Elektrolyten, welche die Chlorid-Entladung, also auch die Salzsäurebildung begünstigt, aus den oben erörterten Gründen als zweckmäßig für den Diaphragmenprozeß erkannt wurde, wird man auch wenig poröse Kohlen benutzen und an ihnen hohe Stromdichte und hohe Chloridkonzentration aufrecht erhalten, um die Salzsäurebildung in richtigen Grenzen zu halten. Man sieht, die Versuchsbedingungen sind recht verwickelte, und werden eine bestimmte Kohlenart jedesmal zugeschnitten werden müssen.

Sollte nun an der Kathode eine höher konzentrierte Alkalilauge hergestellt werden, bei deren Erzeugung schließlich die augenblickliche Stromausbeute etwa 50 bis 60% betrage, so müßten auch an der Anode solche Stromverluste eintreten. Wäre die Anode aus Platin, so würden diese Verluste wesentlich in der Bildung von Chlorsauerstoffverbindungen und freiem Sauerstoff bestehen. An Kohlenanode aber würde, auch wenn diese nicht von vornherein starke Salzsäurebildung zeigen, doch durch die Anreicherung des Hypochloritsauerstoffs in der Anodenlösung bald eine sehr starke Sauerstoffentwicklung einsetzen (vgl. S. 370). In der hohen Temperatur, bei der man arbeitet, wird aber der Sauerstoff zum größten Teil in Kohlensäure übergehen, welche das Chlor verunreinigt. Im Augenblick, wo z. B. eine Stromausbeute von 60% herrscht, würde, wenn keine Chlorsauerstoffverbindung gebildet würde und der Sauerstoff die Anodenkohle glatt zu Kohlensäure oxydierte, das entwickelte Gas 25% CO_2 und 75% Cl_2 enthalten; dieser hohe Kohlensäuregehalt würde natürlich durch erheblich kleinere Mengen derselben im Anfang der Elektrolyse für deren ganze Dauer auf einen geringeren Mittelwert ausgeglichen werden.

Die im Anodengase vorhandene Kohlensäure aber erschwert oder verhindert nach ihrer Menge die Erzeugung hochprozentigen Chlorkalks oder die Verreinigung des Chlors. Andererseits entsteht sie auf Kosten von Anodenkohlen, d. h. also, je reichlicher sie auftritt, um so häufigeren, mit Betriebsstörungen verbundenen Ersatz derselben. Selbst wenn es ökonomisch noch zulässig wäre, höhere Alkalikonzentrationen mit verminderter Stromausbeute zu erreichen, so wird man dies doch im Hinblick auf die Reinheit des Chlors und die Schonung der Anodenkohlen unterlassen und derentwegen im Kathodenraum das Alkali nur so weit konzentrieren, daß die dabei eintretenden Stromverluste keine zu hohen CO_2 -Gehalte im Chlor bedingen. Ein Kohlenwasserstoffgehalt des Anodengases ist freilich auch bei den besten Anodenkohlen nicht zu vermeiden: ein solcher von 5 bis 8% ist noch eben erträglich, und dürfte, da nicht der ganze anodische Stromverlust zur CO_2 -Bildung dient, bei einer Gesamtstromausbeute von 85 bis 80% nicht überschritten werden.

Man wird sich nach dem Gesagten nicht verhehlen, daß die Benutzung von Kohlenanoden bei der Chloridelektrolyse nur als ein Notbehelf gelten kann, und daß es das Bestreben der Technik sein muß, die bei der Chloridelektrolyse nun einmal nie ganz unangreifbaren Kohlen als Anodenmaterial durch einen gleich guten, leitenden und unangreifbaren Stoff zu ersetzen. Das Platin kann hierzu

nicht dienen, da sein Anschaffungspreis zu hoch ist und seine Verwendung an den Betrieb verteuert, weil an glatten Anoden aus diesem Metalle mit Rücksicht auf die hohe Überspannung (S. 346) die Badspannung beträchtlich höher liegt als an Kohlenanoden. Es verdient daher die oben (S. 226) beschriebene der chemischen Fabrik GRIESHEIM-ELEKTRON gelungene Herstellung einer leitenden Eisenoxyduloxyd bestehenden, unlöslichen Anode für die technische Chloridelektrolyse große Beachtung, um so mehr als die zur Sauerstoff- und Chlorentwicklung an diesem Material erforderliche Spannung nicht höher als Kohlen ist. Falls die mechanische Haltbarkeit ähnlich gut ist wie die chemische Widerstandsfähigkeit und die elektrische Leitfähigkeit der neuen Anoden, dann

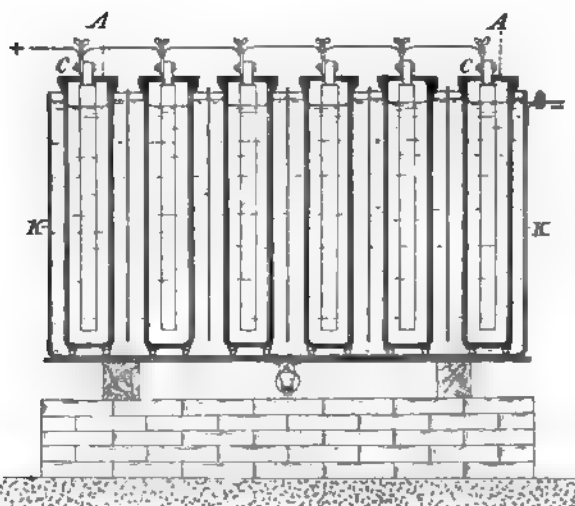


Fig. 101.

den nicht zu stark sein: man benutzt daher eine Temperatur von 85 bis 90

2. Im Kathodenraum benutzt man eine mäßig konzentrierte, etwa 2- bis 3-normale Chloridlösung, und führt die Elektrolyse nur bis zu einer mit mindestens 80 bis 85% Gesamtstromausbeute zu erreichenden Alkalität fort, d. h. bis zu einer Alkalität von kaum mehr als 0,6- bis 0,7-normal.

3. Im Anodenraum sorgt man für dauernd hohe, zweckmäßig höher als im Kathodenraum bleibende Chloridkonzentration, um eine zu starke anodische Salzsäurebildung zu vermeiden, den Diaphragmenwiderstand zu vermindern und die Alkaliausbeute zu steigern.

4. Man arbeitet mit möglichst dichten, widerstandsfähigen Anodenkohlle und hält an ihnen die Stromdichte auf nicht zu kleinen Werten, um Kohlen säureentwicklung und etwaige Salzsäurebildung niedrig zu halten.

5. Die Stromstärke wählt man so, daß einerseits die Alkaliverluste durch Diffusion verschwinden, andererseits der Spannungsverbrauch im Diaphragma tunlichst klein ist, was mit der Stromdichte am Diaphragma von etwa 0,01 bis 0,02 Amp/qm gewöhnlich erreicht ist. Da die Anoden innerhalb des vom Diaphragma umschlossenen Raumes stehen, ist an ihnen also die Stromdichte erheblich größer als am Diaphragma.

e) Die Art der Ausführung des Diaphragmenverfahrens kann ein zweifache sein: Entweder läßt man die vom Strome mit Alkali zu beladene Chloridlösung nur in den Kathodenraum fließen; dann ist es, wie wir sahen, zweck-

ten diese für die Zukunft der elektrolytischen Chlordarstellung von großer Bedeutung werden¹⁾.

Fassen wir die von der Theorie und von den deren Durcharbeitung gerichteten Versuchen gegebenen Folgerungen zusammen, so ergibt sich für das Kohlenanoden betriebene Diaphragmenverfahren:

1. Man arbeitet bei möglichst hoher Temperatur, möglichst hohe Alkaliausbeuten bei möglichst niedriger Klemmenspannung zu erzielen: andererseits darf während der Elektrolyse die Verdampfung aus den

¹⁾ Wie verlautet, hat GRIESHEIM-ELEKTRON schon im großen Maßstabe in seinen Betrieben die Kohlenanoden durch Eisenoxyduloxydelektroden ersetzt. (Anmerkung bei Revision.)

nur verhältnismäßig wenig mit Alkali anzureichern. Oder aber man will eine Alkalität erzielen, dann vermindert man die auf Überwanderung be-
alkaliverluste dadurch, daß man die zu elektrolysierende Chloridlösung vom
me her durch das Diaphragma nach der Kathode übertreten läßt. Offen-
lie obigen theoretischen Betrachtungen in großen Zügen auch hierauf an-
sicht aber mehr die nur auf die erstere Arbeitsweise bezüglichen Formeln.
erstere, in den deutschen nach dem Diaphragmenverfahren arbeitenden
ausschließlich ange-
beitsweise wird gekenn-
irch das Griesheimer
n, über dessen Ausführ-
im einzelnen freilich
bekannt gegeben ist.

(Fig. 101 zeigt deren
itt, Fig. 102 die Auf-
103 den Querschnitt
Anodenzelle) bestehen,
s eine Mitteilung von
RMANN¹⁾ unterrichtet,
streckten, rechteckigen

en K , welche von einem, natürlich aus schlecht wärmeleitendem Material
en Dampfmantel auf ihren Längsseiten umkleidet sind und von dem diesen
enden Dampf auf 85 bis 90° gehalten werden. In diese Bäder werden die
hragma umschlossenen Anodenzellen A eingesetzt. Man stellt hierzu, nach
& WEBER (S. 394), aus Portlandzement etwa 1 cm starke Platten her, wobei
den Zement statt mit Wasser,

starken, etwas salzsauren Koch-
anrührt, ihm auch etwas feines
es Kochsalz zusetzt. Indem nun
t abbindet, kristallisiert das Koch-
die ganze Masse aus und hinter-
n die Platte mit wasserigen Lö-
n Berührung kommt, ein sehr
s Zementdiaphragma. Derartige
werden in ein die Kanten der
rechteckigen Anodenzellen an-

Eisengestelle eingesetzt mit Hilfe
em Zement, welcher das Eisen
chließt. Verschlossen werden diese
if ihrer Oberseite mit einem aus
oder Ton bestehenden Deckel,
schen die Zuführung Z für frisches
zum Zweck der Isolation von
leitungen der Chlorkalkkammern

Strecke aus Glas oder Porzellan-
tehenden Chlorableitungen L , und
mzuführungen der Kohlen- bzw. Fc_3O_1 -Anoden C hindurchgehen. Diese,
n gute Beschaffenheit es ja besonders ankommt, werden von den Fabriken
erstellt, und zwar als gestreckt-prismatische Platten, welche an ihrer
Kante einen schmäleren Schaft tragen. Dieser wird durch den Deckel ge-
d an die Stromleitung angeschlossen. Eine Anzahl solcher Anodenräume
n paralleler Anordnung und Schaltung in dem als Kathode dienenden

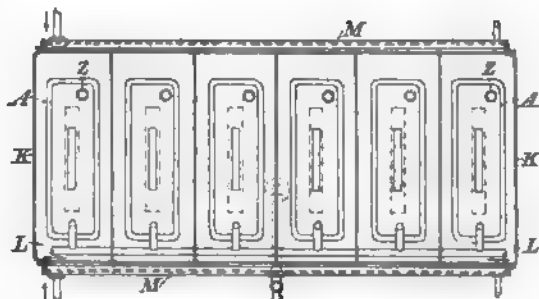


Fig. 102.

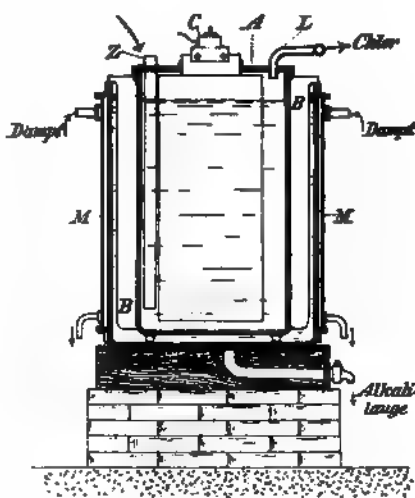


Fig. 103.

eisernen Badgefäß. Von seinen Längsseiten her sind zwischen je zwei Anodenzellen eiserne Bleche *B*, Fig. 103, angeordnet, so daß die Diaphragmen von allen Seiten vom Strome getroffen werden, ein sehr wichtiger Punkt, da ein von der Kathode abgewandter Teil einer Anodenzelle Diffusionsverluste geben würde ohne daß denen ein genügender Gewinn an elektrolytischem Alkali gegenüberstände. Vielfach wird auch der Kathodenraum, natürlich mit isolierendem Material, Zement- oder Tonplatten, überdacht, welche Ableitungsrohre für den Wasserstoff tragen. Eine größere Anzahl solcher Bäder, von denen jedes den Vernehmern nach etwas weniger als 4 Volt verbraucht, ist zu einer Reihe hintereinander geschaltet.

Der Betrieb der Bäder kann nun ein verschiedenartiger sein. Man kann wie es auch den Fig. 101—103 entspricht, so arbeiten, daß man die zu elektrolysierende Lauge im Kathodenraum beläßt, bis sie den gewünschten Alkaligehalt erlangt hat, sie dann nach Stromunterbrechung abzieht und durch frische Lauge ersetzt. Natürlich würde man dies so organisieren, daß immer nur ein nicht zu großer Teil der ganzen Bäderreihe ausgeschaltet wird, damit die Maschine dauernd und einigermaßen gleichmäßig belastet bleibt. In mancher Hinsicht vorteilhafter wäre es, wenn man die Lauge die Bäder durchfließen ließe, so daß in jedes Bad frische Lösung ein- und auf den richtigen Alkaligehalt gebrachte Lauge ausflösse, natürlich unter guter Isolierung von Ein- und Ausfluß. Eine nennenswerte Änderung der Stromausbeute tritt hierbei nicht ein, wenn die in der Stunde austretende Flüssigkeitsmenge klein ist im Verhältnis zur gesamten Kathodenlauge¹⁾, es ist daher wohl möglich, daß auch ein solchermaßen kontinuierlich gestaltetes Verfahren technisch betrieben wird.

In den Anodenzellen wird, da ja Chlor aus ihnen entweicht und Alkalkationen auswandern, die Konzentration des Alkalichlorids abnehmen und zwar, da der Anodenraum verhältnismäßig klein ist, wird diese Konzentrationsverminderung bald eine recht beträchtliche werden können. Das aber muß, wie gezeigt wurde, durchaus vermieden werden. Man erreicht dies dadurch, daß man von Zeit zu Zeit festes Salz durch *Z* in den Anodenraum einträgt, also hier eine annähernd gesättigte Chloridlösung aufrecht erhält. Da 100 g Wasser

bei 100° 40,1 g $\text{NaCl} = 6,8 \text{ Mol}$, bzw. 56,6 g $\text{KCl} = 7,6 \text{ Mol}$

und bei 20° 36,3 g $\text{NaCl} = 6,2 \text{ Mol}$, bzw. 34,7 g $\text{KCl} = 4,7 \text{ Mol}$

lösen, kommen bei der Elektrolyttemperatur von 80 bis 90° in beiden Fällen in bezug auf Chloridchlor etwa gleichkonzentrierte Lösungen im Anodenraum zur Elektrolyse.

Die dem Anodenraum zuzuführenden festen Salze dürfen natürlich nicht die ungereinigten Salze des Handels sein, da deren SO_4 -Gehalt ja an Kohlenanoden gerade die Anodenvorgänge ungünstig beeinflußt. Man wird aber auch nicht die gereinigten Laugen der rohen Salze wieder eindampfen. Denn man muß so wie so die fertig elektrolysierte Kathodenlauge verdampfen und erhält dabei reichlichere Mengen reiner Salze als im Anodenraume während der Gewinnung dieser Kathodenlauge verbraucht werden, wird also von diesem Salze die Anodenlauge immer wieder sättigen.

Als Produkte der nach dem Diaphragmenprozeß durchgeführten Elektrolyse hat man außer dem Wasserstoff (s. o. S. 392) nun einerseits Chlor, andererseits verdünnte Alkalilauge. Ersteres ist mit höchstens 5 bis 8% CO_2 verunreinigt. Dieses leitet man meist in der altbekannten Weise in Chlorkalkkammern über Kalk und erzeugt 35 bis 37prozentigen Chlorkalk. Da dieser ja immer überschüssigen Kalk, wohl in Gestalt basischer Salze²⁾, enthält, und das Chlor

¹⁾ PH. GUYE, Journ. de Chim. Phys. 1. 143 (1903).

²⁾ H. DITZ, Zeitschr. angew. Ch. 1901, 3. 25, 49, 105; 1902, 749.

Anschein nach schneller als die Kohlensäure auf den Kalk wirkt, so ist, wenn man ja im Gegenstrom arbeitet, ein kleiner Kohlensäuregehalt des Chlors sehr schädlich, zumal wenn man den Partialdruck der Kohlensäure durch Luftmischung noch vermindert. Erst wenn die Kohlensäurekonzentration im zurückbleibenden Gase so groß wird, daß dadurch auch die basischen Hypochlorite des Chlorkalks erheblich angegriffen werden, ist sie sehr schädlich, da dann perchlorige Säure frei wird, unter deren Einfluß der Chlorkalk bald seinen Wert vermindert und in zerfließliches Calciumchlorat übergeht. Da aber offensichtlich die Kohlensäure auch stets ein wenig vom Kalkhydrat gebunden wird, kann der Chlorkalk bei ihrer Gegenwart nicht ganz so hochprozentig (39%) werden wie bei völliger Abwesenheit von Kohlensäure. Es muß aber beachtet werden, daß auch nach dem früheren Verfahren zur Chlordarstellung stets Kohlensäure im Chlor enthalten war, da durch den Kalküberschuß des beim Weldonprozeß gewonnenen Kalk-Mangansuperoxydbreies stets Luftkohlensäure gebunden wurde. In erheblichem Maße dient das nach dem Griesheimer Verfahren gewonnene Chlor, wie schon bemerkt, auch zur Chlorierung organischer Stoffe, oder sogar auch zur Verflüssigung. Im so gewonnenen flüssigen Chlor sind stets kleine Mengen (1 bis 2%) von Kohlensäure vorhanden.

Das zweite Produkt der Elektrolyse ist eine durch freies Alkali wohl höchstens 75-normalalkalische Lösung von Alkalichlorid, welche in bezug auf dieses noch etwa 2- bis 3-normal ist. Diese gelangt zunächst in die Verdampfer, welche, mit mehrfachem Vakuum arbeitend, die Lauge konzentrieren¹⁾. Da die Alkalichloride in starker Alkalilauge nur wenig löslich sind, kristallisieren sie zum allergrößten Teil aus, während die Lauge auf 50 Gewichtsprozent (= etwa 75 Volumenprozent) Alkalihydrat eingedampft wird. Sie werden durch Nutschen von der Lauge getrennt, gewaschen und gelangen, noch kleine Alkalimengen enthaltend, als in die Anodenzellen, teils zusammen mit frischem Salz zur Herstellung neuer Kathodenlösung. Die Alkalilösung stellt bei Kalihydrat fast stets fertige Handelsware dar, welche zum weitaus größten Teil in der Seifenfabrikation Verwendung findet. Die Natronlauge wird auch vielfach unmittelbar industriell verwertet, häufig aber auch auf geschmolzenes Ätznatron weiter verarbeitet. Die 50prozentige Alkalilauge enthält etwa 0,3 bis 0,5% $NaOH$, welche aus dem Natriumgehalt des benutzten Chlorkaliums herkommt. Außerdem aber verbleibt ihr stets ein kleiner Chloridgehalt, welcher, wenn man sie nach vollendetem Eindampfen 2 bis 3 Wochen in großen Gefäßen kristallisieren läßt, noch 0,55% KCl , d. h. auf 100 Teile KOH 1,10 Teile KCl , beträgt. Dessen Abscheidung gelingt auch bei weiterer Konzentrierung nicht, wohl aber dadurch²⁾, daß man die Lauge bis zur Kristallisation des Kalihydrats in der Hitze eindampft, und sie dann zwischen 60° bis tiefstens 35° Kristalle von $KOH, 2H_2O$ abscheiden läßt; dies enthält dann auf 100 Teile KOH nur 0,1 Teil KCl . Auch das elektrolytisch nach dem Diaphragmenverfahren gewonnene Natronhydrat ist natürlich nicht chloridfrei.

Sehr mannigfach geartet sind die Diaphragmen-Apparate, bei welchen Chloridlösung von der Anodenzelle nach der Kathode strömt. Als Beispiele seien diejenigen von HARGREAVES & BIRD und von MC. DONALD näher erwähnt. In die gleiche Klasse von Apparaten gehören auch die oben schon erwähnten von CARMICHAEL sowie die in den französischen Fabriken gebrauchten, bezüglich deren auf die angeführten Patentschriften verwiesen sei.

Die Zelle von HARGREAVES & BIRD³⁾ (Fig. 104) hat die Form einer schmalen Tasche, welche zum größten Teil vom Anodenraum *A* eingenommen wird. Dessen Längsseiten werden durch nur 3 mm starke Asbestplatten gebildet, welche eine

¹⁾ Sehr verbreitet sind hier die gut bewährten Verdampfer mit mehrfachem Vakuum von KAUFMANN in Aachen.

²⁾ SALZBERGWERK NEU-STASSFURT, D. R. P. 117748 (1901).

³⁾ D. R. P. 113055 (1899).

bestimmte Imprägnierung erfahren haben. Sie werden außen bedeckt durch drahtnetze *B*, welche die Kathoden bilden, und welche durch die an den Lär des sehr schmalen Kathodenraumes *C* angebrachten Versteifungen *D* am Diap festgehalten werden. Die zu elektrolysierende Chlornatriumlösung tritt h zwar von unten, durch ein in der Figur nicht angegebenes Rohr allein Anodenraum und fließt aus diesem durch das bis an den Flüssigkeitsspiegel r Rohr *E* ab. Zugleich aber sickert Lösung durch das Diaphragma zur l wodurch die leitende Verbindung zu dieser hergestellt ist. Das durch den durchgang hier in großer Konzentration erzeugte Alkali wird durch Dampf, in den Kathodenraum eingeblasen wird, und sich zum Teil verdichtet, Kathode abgespült und durch gleichzeitig eintretende Kohlensäure in Sc wandelt, während zugleich der Dampf den Apparat auf 85° hält. Ma.

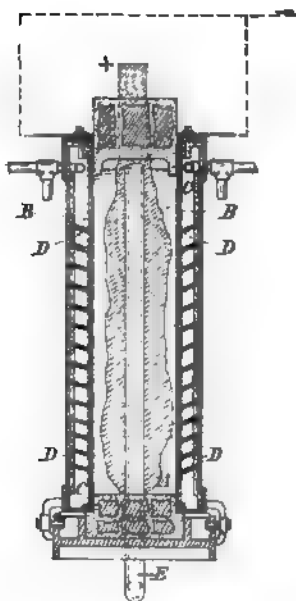


Fig. 104.

mit 97 % Stromausbeute Soda und offenbar sehr Chlor bei einer Badspannung von etwa 4. Diese günstigen Ergebnisse sind freilich nur möglich, daß man durch die Kohlensäure die O/ zentration an der Kathode tief hält. Diese U lung des von der Kathode gelieferten kau Alkalies in das weniger wertvolle kohlensaure erscheint aber trotzdem wenig rationell.

In ähnlicher Weise arbeiten in Nordamerik Zellulosefabriken, welche sich ihren Bedarf an kalklösungen selbst herstellen. Bei ihren Ap strömt dauernd Wasser in den Kathodenrau führt die durch das Asbestdiaphragma dringende mit dem von ihr angenommenen Alkaligehalt l läufe. Eine vorherige Reinigung der hierbei be natürlichen Salzsolen von Kalk und Magnesia ist nicht nötig; im Gegenteil sind diese Stoffe wic wenigstens einen Teil des fortgelassenen Alkalies zuschlagen.

Ein Apparat, durch welchen auf Gewinnu Chlor und auch von Alkali hingearbeitet wird,jenige von MC. DONALD¹⁾. Die Zelle wird gebil einem zugleich als Kathode dienenden, langgestreckten rechteckigen Eisenkasten. Dieser ist der Läng durch zwei siebartig durchlochte Eisenwände

Teile geteilt. Der von letzteren umschlossene mittlere Raum ist nach in Asbestpapier ausgekleidet, welches durch einen Zementüberzug versteift i dient, mit einer Schieferplatte abgedeckt, als Anodenraum, während die äußeren Längsteile des Bades den Kathodenraum bilden. In den Anod durch dessen Deckel eine Reihe prismatischer Anoden aus Acheson-Grat führt sind, läßt man häufig frische Natriumchloridlösung einfließen. Die dringt durch das Diaphragma in den Kathodenraum, erhält hier ihren gehalt und fließt durch einen Überlauf ab. Die ziemlich durchlässigen diaphragmen erlauben, zum Unterschiede von den bei uns üblichen 2 diaphragmen, solche Betriebsweise. Immerhin ist die Flüssigkeitsbeweg langsam, daß die Kathodenlauge, ehe sie abläuft, etwa 2-normal durch wird, und dies also während des Betriebes mindestens bleibt. Da n 85° bis 90° arbeitet, erleidet dabei der Asbest einen allmählichen Angriff das Alkali und verstopft sich dabei immer mehr durch aufgeschlossenes N Damit dann der Durchfluß durch das Diaphragma an Schnelligkeit nich

¹⁾ Vgl. L. ROSTOSKY, Zeitschr. Elektroch. 11, 21 u. 22 (1905).

ndert man dann allmählich die Laughöhe im Kathodenraum dadurch, as verstellbar eingerichtete Überlaufrohr immer tiefer stellt, und gleicht

Vergrößerung des hydrostatischen Druckes im Anodenraum die ver- durchlässigkeit des Diaphragmas aus, bis diese nach etwa 8 Monaten st, daß das Diaphragma erneuert werden muß. Durch die Verminde- augenvolumens gelangt die Kathodenlösung schließlich auf einen Ge- 4- bis 4,5-normal in bezug auf Alkalilauge bei einem Chloridgehalt -normal. Das Verfahren ist offenbar ein recht rohes, da der Gang von eute und Spannung ein unregelmäßiger sein muß. Die dabei zu ge- Stromausbeute beträgt im Mittel nur etwa 50% bei 4,5 Volt Bad-

Es dürfte sich wohl nur dort rentieren, wo Salz an Ort und Stelle ist und billige Kraft zur Verfügung steht, während Chlorkalk durch osten verteuert ist.

llen diesen Verfahren ist das Chlor Hauptprodukt und wird unmittel- eichlauge verwandelt, indem man es in Tontürme einführt und ihm entgegenrieseln läßt. Gegenüber der diaphragmenlosen elektrolytischen g von Bleichlauge bietet diese Arbeitsweise den Vorzug, daß sie leicht e Zellulosebleiche erforderlichen Hypochloritgehalte gewinnen läßt, und mit besserer Ausbeute in bezug auf Salz, und bei dem erstbeschriebenen auch mit besserer Stromausnutzung, als nach jenen Verfahren zu ge- stattet.

d) Das Glockenverfahren.

llgemeines. Zur Fernhaltung des an der Kathode entstehenden n der Anode bedarf es im Grunde gar keines Diaphragmas, wenn man von der Kathode aufsteigenden Wasserstoff as Alkali in die Anodennähe zu führen.

man z. B. die Elektrolyse einer Chloralkali- einem U-Rohr (Fig. 105) verlaufen und ordnet oberen Teil jedes Schenkels desselben je eine an, so steigt der Wasserstoff im Kathoden- auf, ohne die Anodenlösung irgendwie zu be- and die Kathodenlösung sinkt, da ja, wie wir n, in ihr 1 Äquivalent Alkali entsteht, während

$\frac{1}{2}$ Äquivalent Alkalichlorid verschwindet, zentration also größer wird, auf den Boden ohres; von hier aber bis an die Oberfläche odenschenkels stellt sich infolge der durch- en Tätigkeit der Wasserstoffentwicklung eine d gleichmäßige Alkalikonzentration ein. Nach le, von welcher Chlor entweicht, nachdem gebung sich damit gesättigt hat, kann bei nordnung OH' nur durch Ionenwanderung

Da diese aber (S. 82) eine nur geringe digkeit hat, wird es geraume Zeit dauern, bis die anfangs am Boden es befindliche Grenzfläche, mit der sich die etwas schwerere alkalische. sung unter die neutrale schichtet, unter dem Einfluß des Potential- bis an die Anode vorgedrungen ist. Solange bis dies geschehen ist, fir, sofern nicht besondere von der Anode her wirkende Einflüsse stören, odenschenkel theoretische Stromausbeute an Alkali haben. Würde man or die Grenzfläche die Anodenlösung erreicht, von hier aus etwa durch A 105, neue Chloridlösung mit solcher Geschwindigkeit zuströmen und der Kathode die Lösung durch B zugleich abfließen lassen, daß diese

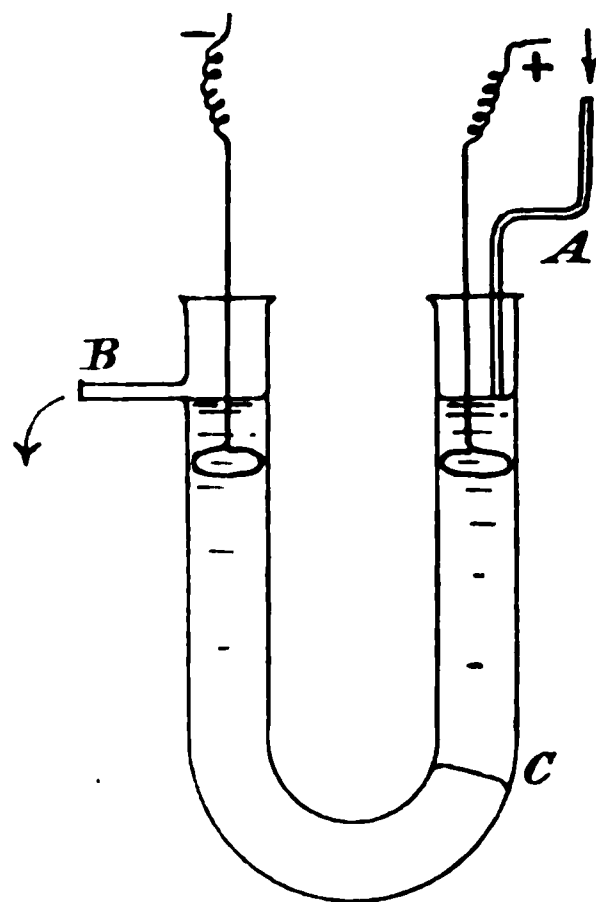


Fig. 105.

Flüssigkeitsbewegung gerade die weitere Fortbewegung der Grenzfläche C ; so würde man kontinuierlich eine Chloridlösung auf eine Alkali enthaltende Kathodenlösung und auf freies Chlor verarbeiten.

Dieses, wohl zuerst von W. BEHN¹⁾, eingehender entwickelte Prinzip für die Darstellung von Alkali und Chlor dienende Alkalichloridelektrolyse gewann mannigfache technische Gestaltung: Eine solche hat in erster Linie die oben erörterten Anordnung sehr beträchtliche Größe des Flüssigkeitswiderstandes auf das Mindestmaß herabzusetzen, welches mit der beabsichtigten räumlichen Trennung von Kathoden- und Anodenlauge vereinbar ist. Das Verdienst, nachgewiesen zu haben, daß man diese Aufgabe technisch erfolgreich lösen kann, gebührt dem ÖSTERREICHISCHEN VEREIN FÜR CHEMISCHE UND METALLURGISCHE INDUSTRIE in Aussig²⁾. Das von dieser Fabrik ausgearbeitete Glockenverfahren ist bisher die einzige Form, in welcher das geschilderte Prinzip technische Anwendung gefunden hat. Es wird vor allem in der Aussiger Fabrik, welche ihrem elektrolytischen Verfahren zuliebe den früher von ihr im größten Maßstabe betriebenen Leblancschen Sodaprozeß aufgegeben hat, sowie in einer SALZBERGWERK NEU-STASSFURT gehörenden Fabrik in Bitterfeld betrieben:

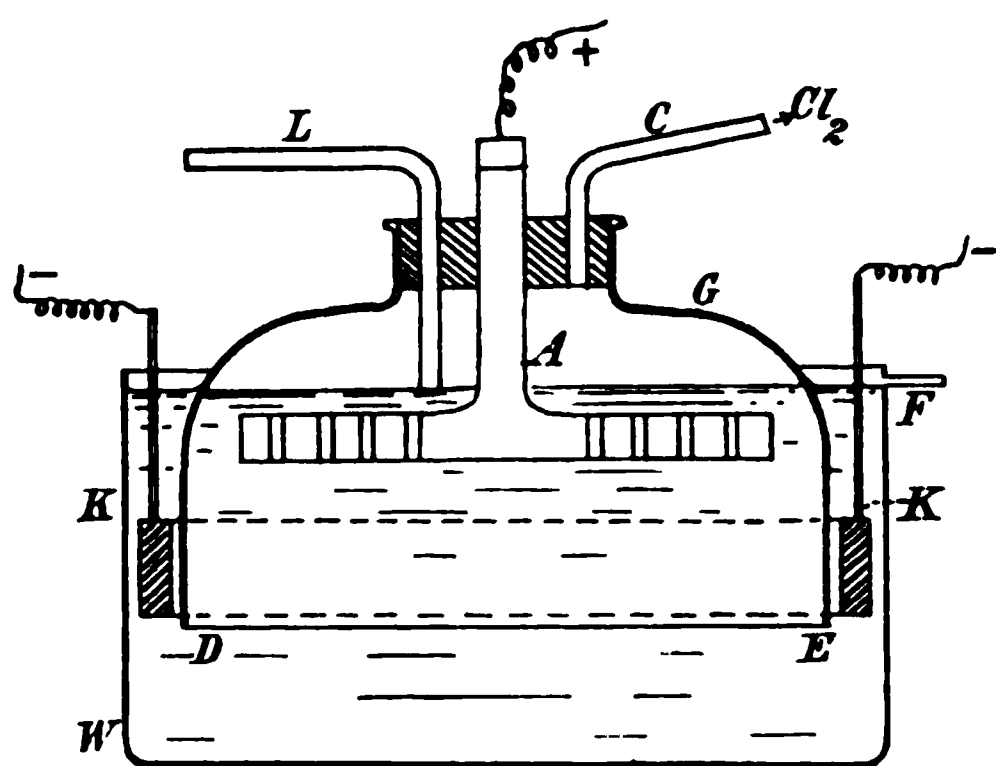


Fig. 106.

sich die Anode A , welche in der Figur als eine vielfach durchlochte horizontale Platte angegeben ist; die Glocke ist nahe über ihrem unteren Rande außerhalb der Kathode K umgeben, von welcher hier also für den Strom ein verhältnismäßig kurzer und breiter, bezüglich des Leitungswiderstandes günstiger Weg zur Anode führt. Aus der Anodenglocke wird durch C das Chlor abgeleitet, während die Kathodenlauge kann bei F durch den Überlauf abfließen.

β) Theorie der Entstehung der Grenzschicht und die Salzausbeute beim Glockenverfahren⁵⁾. Der untere, von der Glocke berührte Teil des ganzen Gefäßes entspricht offenbar dem tiefsten Teil des gedachten U-Rohres, es wird also hier die im ganzen Kathodenraum herrschende Alkalität ebenfalls angenähert vorhanden sein. Die Glocke dagegen hat die Rolle des Anodenschenkels des U-Rohres, in welchem von unten her das Chlor in horizontaler Schicht allmählich gegen die Anode vordringt. Denken

¹⁾ Elektroch. Zeitschr. 1896.

²⁾ Zeitschr. Elektroch. 7, 924 (1901).

³⁾ D. R. P. 141187 (1900).

⁴⁾ R. BRANDEIS, Ber. d. V. Internationalen Kongresses für angew. Ch. Bd. 4, 466.

⁵⁾ G. ADOLPH, Zeitschr. Elektroch. 7, 581 (1901); 10, 449 (1904); O. STEINER, Elektroch. 10, 317 (1904).

Anlagen nach diesem Verfahren arbeiten in der Greppiner Fabrik der AKTIENGESellschaft für Salzfäbrifikation und in der Fabrik von FAHLBERG in Westfalen. Insgesamt betragen die auf diesem Verfahren arbeitenden Kräfte etwa 4000 Pferdestärken.

Das Glockenverfahren ist in seinen Grundzügen darin zu sehen, daß man in ein größeres, aus nichtblechendem Material bestehendes Gefäß (Fig. 106) eine aus nichtblechendem, völlig dichtem Stoffe bestehende Glocke G mit dem unteren Rande nach unten eingehängt. In deren oberem Teile befindet sich die Anode A .

den Zutritt neuer Lösung oben in die Anodenglocke abgesperrt, so daß keine ruhende starke Chloridlösung zur Elektrolyse gelangt. Würde zunächst Niveau DE eine schwach alkalische Chloridlösung unter der in der Glocke befindlichen neutralen Chloridlösung geschichtet sein, so wird das Teilungsverhältnis, in welchem Cl' und OH' die Grenzfläche DE nach der Anode zu wandern, in der gleichen Weise sich ergeben, wie es oben für die Einwanderung in das Diaphragma entwickelt wurde:

$$\frac{1-x}{x} = \frac{c_1 \gamma_1 A_{\infty_1}}{c_2 \gamma_2 A_{\infty_2}} = a \frac{c_1}{c_2}.$$

Man bedeutet x wiederum den Anteil, welchen das Alkalihydrat an der Übertragung derjenigen Elektrizitätsmenge nimmt, welche in Abwesenheit des Alkalis 1 Äquivalent Chlorid bedarf; c_1 und c_2 sind die Konzentrationen von Cl' und OH' in der Grenzschicht. Bedeutet n die Überföhrungszahl des Alkaliions, so wandern nx Grammionen OH' durch DE in derselben Zeit, in welcher Grammion OH' an der Kathode neu entsteht.

Es ist nun aber immer nur ein Teil der in der Flüssigkeitsschicht DE vorhandenen OH' , welche unter dem Einfluß des Stromes aus dieser auswandern; durch die OH' -Einwanderung in die Glocke wird in deren unterstem Teil weniger OH' vorhanden sein als in DE ; es wird daher der Wert von c_2 oberhalb DE kleiner als in DE sein, und daher aus der über DE entstandenen alkalischen Schicht weniger OH' in die weiter darüber liegende Schicht einwandern als es durch DE geschah, und in gewisser Entfernung oberhalb DE kaum mehr Alkali unter dem Einfluß des Stromes einwandern. Mit zunehmendem Abstände von DE wird also in der Glocke x von dem ihm auf dem Niveau DE zukommenden Werte allmählich auf Null herabgehen.

Vermehrt sich aber in DE durch Zufuhr von der Kathode die Alkalität, so wird hier auch x immer größer, und das gleiche muß für die oberhalb DE liegenden Schichten gelten, und diejenige Schicht, in welcher noch gerade Alkali merklich auftritt, muß immer weiter über DE , immer näher an der Anode gehen. Auf diese Weise bewegt sich, wenn im Kathodenraume die Alkalikonzentration zunimmt, eine eben noch merklich alkalische Zone in der Glocke allmählich nach der Anode hin, und vom unteren Rande der Glocke nach oben zu findet sich eine stetig an Alkaligehalt abnehmende Flüssigkeitsschicht, deren Höhe, bei gegebenem Potentialgefälle und bestimmter Temperatur, in der Glocke um so größer ist, je stärker konzentriert das Alkali im Kathodenraum ist. Die Geschwindigkeit, mit welcher sich Alkali unter dem Einfluß eines Potentialgefälles fortbewegt, ist bedingt durch letzteres sowie durch die absolute Wanderungsgeschwindigkeit der OH' . Diese beträgt (S. 82) bei 18° 0,0018 cm/sec, d. h. 1,8 cm/Minute, unter 1 Volt/cm. Beim Glockenverfahren beträgt praktisch das Spannungsgefälle in der Glocke kaum mehr als 0,2 Volt/cm. Es würde also unter diesem Elektrizitätsdruck aus einer Grenzfläche OH' mit einer Geschwindigkeit von 1,29 cm/Minute austreten, wenn der Strom sich nur des Alkalihydrats zu seinem Transport bediente. Tut er dies aber nur teilweise, etwa mit dem Anteil x , so bedeutet dies für die Geschwindigkeit dasselbe, als wenn nur der Anteil x des Potentialgefälles auf die OH' wirkte, d. h. die Geschwindigkeit, mit der sie sich aus irgend einer alkalischen Chloridlösung heraus bewegen, mit der diese vorwärts schreitet, ist $= x \cdot 1,29$ cm/sec bei 18°, wenn in der Glocke das Spannungsgefälle 0,2 Volt/cm beträgt.

An der Anode entwickelt sich, wenn sie aus Platin besteht, in starker Chloridlösung an ihr fast reines Chlor; die gleichzeitig entstehenden Mengen an Wasserstoff und freier Salzsäure sind dann, wie wir oben (S. 386) sahen, so klein, daß wir sie vernachlässigen dürfen. Das Chlor sättigt die die Anode umgebende Chloridlösung, welche davon um so weniger aufnimmt, je konzentrierter sie ist.

Das hier gelöste Chlor diffundiert dem emporsteigenden Alkali entgegen und tritt diesem in Wechselwirkung unter Bildung von Hypochlorit bzw. Chlorat. Dadurch erfährt der Fortschritt des Alkalis eine Verzögerung, welche am größten wird, wenn das Alkali bis an die mit Chlor gesättigte Lösung herangedrungen ist. Jetzt kann offenbar das Alkali nur dann weiter vordringen, wenn die Grenzzone überschreitenden OH' ausreichen, das in der darüberliegenden Flüssigkeitsschicht vorhandene Chlor in Hypochlorit zu verwandeln. Bedenkt man, daß eine $\frac{1}{1}$ - n - $NaCl$ -Lösung freies Chlor nur bis 0,06 Mol auf 1 Liter nehmen kann und eine konzentriertere Chloridlösung noch erheblich weniger, sieht man, daß es keiner großen Alkalikonzentration in der Grenzfläche bedarf, damit diese auch unter Aufzehrung des gelösten freien Chlors vordringen kann. Daß vor dem so vordringenden Alkali stets eine gewisse Schicht Hypochlorit darüber ein Gemisch dieses Salzes mit unterchloriger Säure bzw. diese noch freiem Chlor gelagert sein wird, ist selbstverständlich. Schließlich wird zunächst die unterchlorige Säure und dann bald auch das Hypochlorit an die Anode gedrungen, und alsdann wird das nachdringende Alkali außer dem gelösten Chlor immer mehr unterchlorige Säure zur Neutralisation finden: die Erscheinungen der Anode werden zunächst denen im Anodenraum beim Diaphragmenprozess an Platinanoden eintretenden und schließlich denen der Chloridelektrolyse ohne Diaphragma immer näher kommen, indem immer mehr Chlorsauerstoffverbindungen entstehen und immer weniger von dem zunächst vom Strome gelieferten Alkali und Chlor frei bleibt. Will man letztere beiden Stoffe herstellen, so ist also zu vermeiden, daß das Alkali in die Anodennähe vordringt.

Dies verhindert man nun dadurch, daß man den Elektrolyten nicht ruhen läßt, sondern daß man von der Anode her neue Chloridlösung der von unten aufsteigenden Grenzzone entgegenströmen läßt, und zwar mit solcher Geschwindigkeit, daß sie gerade die Geschwindigkeit der Vorwärtsbewegung der Grenzzone aufhebt. Da diese bei bestimmter Chloridkonzentration von der Alkalikonzentration im Kathodenraum abhängt, muß, damit bei konstanter Zufuhrgeschwindigkeit der beabsichtigte Zweck erreicht werden kann, die Alkalität im Kathodenraum unverändert bleiben, d. h. die abfließende Lauge muß so viel Alkali fortführen, als die Elektrolyse in der gleichen Zeit neu erzeugt.

Die Stromausbeute ist bei Anwendung einer Platinanode und ruhendem Elektrolyten (bei Vernachlässigung der geringen Sauerstoffentwicklung an der Anode) an Alkali und Chlor die theoretische, solange die Grenzzone die freie Chlor enthaltende Flüssigkeit noch nicht erreicht hat. Später tritt, solange die Grenzzone noch außerhalb der Anodennähe sich befindet, ein Ausbeuteverlust an Alkali und Chlor ein, soweit beide miteinander reagieren. Arbeitet man mit langsam zuströmendem Elektrolyten, und hält dadurch in der Anodenglocke dauernd die Grenzzone an der gleichen Stelle, so befindet sich oberhalb der Grenzfläche stets mit Chlor gesättigte Chloridlösung, unterhalb derselben eine schwach alkalische Chloridlösung, und unmittelbar in der Grenze entsteht Hypochlorit. Tritt nun in die Glocke eine bestimmte Menge frischer Chloridlösung ein, so nimmt sie die zu ihrer Sättigung erforderliche Menge Chlor in der Alkalisicht mit; die mit diesem Chlor zu Hypochlorit zusammentretende Menge Alkali geht also für die Stromausbeute an Alkali verloren. Je größer nun die in der gleichen, den Kathodenraum gleichzeitig verlassenden Flüssigkeitsmenge die Alkalikonzentration ist, um so geringer ist im Verhältnis dieser Ausbeuteverlust.

Während angesichts des Erfordernisses, starke Chloridlösung der Elektrolyse zuzuführen die dabei an Platinanoden auftretende Menge Salzsäure vernachlässigt werden kann, ist dies bei Benutzung von Kohlenanoden, wie wir früher sahen, nicht mehr der Fall. Die an diesen stets entstehenden, günstigenfalls freilich geringen Salzsäuremengen entsenden unter dem Potentialgefälle in der Glocke

Sauerstoffionen den von unten herandringenden Hydroxylionen entgegen, welche ihnen unter Neutralisation gewissermaßen abgefangen werden. Da diese dem durch freiwillige Diffusion von der Anode fortgeführten freien Chlor voraus, so treten hierdurch bei ruhendem Elektrolyten schon Hydroxylverluste ein, das Hydroxyl an das freie Chlor gelangt ist, und oberhalb der alkalischen befindet sich eine schwach saure Lösung. Das Alkali kann hier also gegen die Anode zunächst nur dann vordringen, wenn es die entgegenkommenden H^+ zu überwiegen vermag. Da aber an guten Kohlen, zumal bei niedriger Temperatur, die Salzsäureentwicklung nicht allzu stark ist, ist diesem Erfordernis unschwer nachzukommen: das Alkali dringt auch hier vor, nur etwas langsamer als in dem vorherörterten Falle, gelangt an die mit Chlor gesättigte Lösung und hat nun außerdem zunächst auch deren Chlorgehalt neben ihrem Säuregehalt zu überwinden, wenn es weiter fortschreiten soll.

Würde es hier bis nahe an die Anode vordringen, diese sich also mit Hypochlorit bzw. unterchloriger Säure umgeben, so würde die dadurch bedingte Sauerstoffentwicklung jede aus amorpher Kohle bestehende Anode stark angreifen, was um so mehr zu vermeiden ist, als aller Abfall von der Anode hier in die Kathodenlauge gelangt, und diese durch die im Abfall der sich oxydierenden Anodenkohlen enthaltenen Humusstoffe tief braun bis schwarz gefärbt wird. Um so mehr ist auch hier durch kontinuierlichen Lösungszufluß dafür zu sorgen, daß die das Alkali begrenzende Zone in gewisser Entfernung von der Anode bleibt.

Das Fortschreiten der Grenzzone erfolgt hier, wie gesagt, langsamer als wenn Platinanoden benutzt werden, es kann also bei Benutzung von Kohlenanoden der Lösungszufluß, welcher die Grenzzone an einer bestimmten Stelle in der Glocke erhält, ein langsamerer sein, als unter gleichen Bedingungen dort; bzw. bei gegebenem Laugenzufluß kann hier die mit derselben Anordnung im Kathodenraum erreichbare Alkalikonzentration etwas höher sein als dort. Da aber mit der gleichen zufließenden Laugenmenge hier außer dem zu ihrer Sättigung erforderlichen Chlor auch die an der Anode entstandene Salzsäure dauernd in die Alkalilösung eingeführt wird, kann bei Anwendung von Kohlenanoden die Stromausbeute an Alkali nicht so groß sein, wie sie mit Platinanoden erreichbar ist. Ein Säuregehalt von 0,1-normal an einer Kohlenanode leicht eintreten, eine starke Chloridlösung durch freies Chlor aber höchstens 0,1-normal werden kann, werden auf den gleichen Laugenzufluß die Ausbeuteverluste bei Benutzung von Kohlenanoden mindestens doppelt so groß sein als mit Platin.

Immerhin sind diese Verluste in beiden Fällen relativ niedrig zu halten. Das Platin aber bedingt, wie schon oben erwähnt wurde, außer sehr viel höheren Anlagekosten auch eine nicht unbeträchtlich höhere Polarisationsspannung als Kohle. Deshalb gibt die Technik den Kohlenanoden den Vorzug. Am besten würden sich hierbei jedenfalls Anoden aus Acheson-Graphit bewähren, um so sehr als die in geringem Maße von ihnen abfallenden Teilchen die Kathodenlauge nicht färben, und die leichte Bearbeitbarkeit des Graphits gestattet, die Anode aufs leichteste den Bedürfnissen des Betriebes entsprechend zu formen.

Den Ausbeuteverlusten an Alkali entsprechen, wie man ohne weiteres übersehen kann, die gleichen Ausbeuteverluste an Chlor. Ihm mischen sich bei Benutzung von Kohlenanoden wieder gewisse Mengen an Sauerstoff und Kohlensäure bei. Das von der zufließenden Lauge dem Alkali zugeführte Chlor gibt mit diesem Hypochlorit und Chlorat, zu welchem letzterem noch kleine bei der anodischen Sauerstoffentwicklung entstehende Mengen desselben kommen. Beide Salze aber werden, da ja mit Eisenkathoden gearbeitet wird, größtenteils an diesen wieder reduziert werden. In der abfließenden Lauge etwa noch vorhandenes Hypochlorit fällt beim Eindampfen, während kleine Mengen Chlorat in die fertige Lauge übergehen können.

γ) Beziehungen zwischen der Geschwindigkeit des Laugenzuflusses, der Stromstärke und der erreichten Alkalikonzentration. Der Beginn des Verfahrens wird zweckmäßig so geschehen, daß zunächst ohne Laugenzufluß eine Beschickung des Apparates elektrolysiert wird, bis an der Kathode eine gewünschte Alkalität erreicht ist. Dann muß, wenn diese der sonstigen Einrichtung des Apparates angepaßt ist, in der Glocke die obere Grenzzone der alkalischen Schicht noch einige Zentimeter unter der Anode stehen. Ist die Glocke aus Glas, so kann man die Grenze zwischen der farblosen alkalischen und der durch freies Chlor gefärbten Anodenlösung sehr gut sehen, zumal, wenn Kohlenanoden benutzt werden, deren von der sauren Anodenlösung aufgenommene Aschenbestandteile an der Grenze vom Alkali niedergeschlagen werden.

Es soll nun dauernd eine Lauge von der jetzt im Kathodenraum herrschenden Alkalität hergestellt werden. Die dazu erforderliche Zuflußgeschwindigkeit der Lösung wird offenbar in bestimmten Beziehungen zu dieser Konzentration und Stromstärke stehen. Seien es v cm, um welche in der letzten Stunde vor dem gedachten Augenblick die Grenzzone gegen die Anode infolge des in der gleichen Zeit an der Kathode vom Strome hervorgerufenen Zuwachses an Alkali sich nachwärts bewegt hat. Es werde nun, wie wir zunächst annehmen wollen, in einem Augenblick so viel frische Chloridlauge in die Anodenglocke eintreten gelassen, daß dadurch die Grenzsicht in der Glocke um v cm zurück verlegt wird, während die gleiche Menge Lauge aus dem Kathodenabteil abfließt. Alsdann werde der Flüssigkeitszutritt wieder unterbrochen und erst nach 1 Stunde in derselben Weise wiederholt.

Sei der Querschnitt der Glocke $= f$ qcm, so sind vf ccm frische Chloridlösung hinzugesetzt. In der nächsten Stunde wird nun die Grenzzone von selbst wieder um v cm vorrücken, wenn die in dieser Zeit neu hinzukommende Alkalimenge gerade die aus dem Kathodenraum abgeflossene Alkalimenge wieder ersetzt. Ist C die Konzentration des Alkalis in g auf 1 ccm der abgelaufenen Laugenmenge, so ist $vf \cdot C$ g Alkali fortgeführt. Sei die Stromstärke $= J$ Ampere, so würden Ja g Alkali vom Strome in 1 Stunde erzeugt, wenn a die theoretische Stromausbeute an Alkali auf 1 Amperestunde ist. Da nun aber die vom Anodenraum in das Alkali übergetretene Laugenmenge aus der um die Anode befindlichen stammte, welche eine gewisse Menge Chlor bzw. Chlor und Salzsäure enthielt, so ist dadurch eine entsprechende Alkalimenge gebunden: diese sei $= b$ g. Dann ist der in der neuen Stunde im Elektrolyten tatsächlich eingetretene Alkalizuwachs $= Ja - b$.

Ist nun

$$Ja - b = vfC,$$

so haben wir am Ende der neuen Stunde den vor dem Laugeneinfluß vorhandene Zustand. Nun kann man wieder vf ccm frische Chloridlösung an der Anode zu- und ebensoviel Alkalilauge an der Kathode abziehen usw. Die Grenzzone wird sich immer um die Strecke v cm hin und her bewegen, und die Alkalikonzentration im Kathodenraum wird gleichzeitig ein wenig auf- und abschwanken, aber den Betrag C in der alle Stunden abfließenden Lauge dauernd besitzen. Dieses intermittierende Arbeiten kann man sich auch in beliebig kurzen Intervallen durchgeführt denken, und gelangt dabei schließlich zu einem ganz kontinuierlichen Betriebe, indem der Laugenzufluß so erfolgt, daß die Grenzzone in der Lage beibehält; die Geschwindigkeit, mit welcher die zufließende Lauge in der Glocke sich nach unten bewegt, muß dieselbe sein, mit welcher die Grenzzone nach oben zu wandern strebt. Immer aber wird die oben abgeleitete Beziehung gelten. Schreiben wir diese

$$(9) \quad \frac{Ja - b}{vf} = C,$$

so ergibt sich, daß man bei gegebenem J und f zu um so höherem C gelangt, je größer v ist.

Ein r in der Grenzfläche ist. Dessen Wert wird zunächst dadurch günstig, daß stets erhebliche Chloridmengen neben dem Alkali vorhanden sind, daß also auch hier nicht etwa das Chlorid ganz oder annähernd vollständig aus der Kathodenlauge verschwindet. Bei gegebener Chloridkonzentration steigt für die gleiche Entfernung der Grenzschicht vom Glockenrande v zeitig mit C ; will man also dieses besonders steigern, so muß man die an Anodenlauge grenzende Lösung möglichst weit weg über den unteren Glockenrand verlegen. Dadurch aber erhöht sich der Badwiderstand, d. h. wir werden erheblich gesteigerter Alkalikonzentration nur auf Kosten beträchtlicher Energieaufwendungen gelangen, was aber, wie oben (S. 400) schon gezeigt, unpraktisch ist. Man muß also hier auch nur auf diejenige Alkalikonzentration hinarbeiten, welche bei mäßiger Spannung und Glockenhöhe zu erreichen ist.

Nehmen wir nun, um die durch unsere Formel gegebenen Beziehungen näher kennen zu lernen, etwa eine Stromausbeute von 87% an, mit welcher 12 prozentige Kalilauge erzielt werden soll, so ergibt sich daraus, daß auf 100 Ampere stündliche Laugenzutritt nur etwa 1500 ccm betragen darf. Würde die Elektrode dabei 1 qm im Querschnitt haben, so müßte $v = 0,15$ cm sein, was in Größenordnung nach etwa der Geschwindigkeit entspricht, mit welcher bei gewöhnlich gebrauchten Potentialgefälle in der Glocke und gegenüber Kohlenanoden die Grenzzone in konzentrierter Chloridlösung fortschreitet. Der geringe Wert dieser und damit der Zuflußgeschwindigkeit ist von besonderem Werte deshalb, weil dann die für das ganze Verfahren maßgebenden Schichtungen ungestört vollziehen und durch den Laugenzufluß bei dessen sachgemäßer Führung auch keinerlei Durchmischungen der Lösung in der Glocke eintreten.

In der obigen Formel ist, unserer Voraussetzung nach, v die Geschwindigkeit, mit welcher die Grenzfläche sich von selbst in 1 Stunde der Anode zubewegt, und J ist die Grenze unterhalb deren wir bei gegebenem f die Stromstärke nicht herabsetzen dürfen, um eine gewünschte Alkalikonzentration in der laufenden Lauge zu erzielen. Erhöhen wir J nun willkürlich, so muß auch, wie unsere Formel zeigt, v gesteigert werden, wenn C den gleichen Wert behalten soll, und zwar muß, da b gegen Ja klein ist, die Zuflußgeschwindigkeit in der Lauge in etwa dem gleichen Maße wie J erhöht werden. Dadurch aber wird jetzt die Grenzfläche nach unten zu verschoben, und zwar so weit, bis die höhere Alkalität einer tieferen Schicht die Aufwärtsbewegung der Grenzschicht zu einer Geschwindigkeit bewirken würde, welche derjenigen des Zuflusses gleich ist.

Diese Forderung der Theorie ist durch Versuche STEINERS bestätigt, bei denen er die Stromstärke von 0,02 auf 0,04 Ampere auf 1 qcm Glockenquerschnitt steigerte und zugleich die Zuflußgeschwindigkeit verdoppelte, und dadurch die Grenzfläche um 1 cm weiter von der Anode weg verlegte. Wollte man J steigern und die Zuflußgeschwindigkeit nicht vermehren, so würde auch C steigen, damit aber müßte auch die Fortbewegungsgeschwindigkeit der Grenzfläche wachsen, und man würde, um sie in bestimmter Entfernung von der Anode zu halten, Erhöhungen werden, den Zufluß zu beschleunigen.

Man darf nun aber die Stromstärke nicht beliebig groß nehmen. Einerseits würde dann der Laugenzufluß leicht so rasch erfolgen müssen, daß die ruhige Ausbildung der einzelnen Schichten nicht mehr erfolgen könnte. Andererseits ist man aber durch die Natur des Verfahrens an das Vorhandensein eines bestimmten begrenzten Flüssigkeitswiderstandes W gebunden. Je höher nun J wird, um so größer wird das Spannungsgefälle $J \cdot W$ im Elektrolyten, um so schlechter wird die Energieausbeute. W kann man zwar ein wenig verringern, wenn durch stärkeren Laugenzufluß die Grenzfläche tiefer gehalten, die Anode also dem Glockenrande ein wenig genähert werden kann, aber der dadurch zu erreichende Gewinn steht außer Verhältnis zu dem Energieaufwande, mit dem er erzielt wird.

Folgende von STEINER gefundene Daten belegen dies: Bei $J = 0,02$ Ampere 1 qcm Glockenquerschnitt war die Anode 5 cm, die neutrale Zone 3,5 cm dem unteren Glockenrande, die Spannung betrug 3,7 Volt. Bei der doppelten Stromdichte konnte die gleiche Entfernung von Anode und neutraler Schicht vergrößerte Zuflußgeschwindigkeit aufrecht erhalten werden, wenn die Anode 4 cm über dem Glockenrande stand; die Spannung betrug aber jetzt 4,2 Volt.

Andererseits darf W beim Glockenverfahren, wie ADOLPH gefunden hat, durch erhebliche Temperatursteigerung vermindert werden. Diese bewirkt nämlich einerseits eine starke Erhöhung der Geschwindigkeit, mit welcher das Chlor nach der Anode dringt, andererseits auch derjenigen, mit welcher das freie Chlor aus der Anodenlösung nach der Kathode hin diffundiert. Oberhalb 50° sind diese Geschwindigkeiten schon so groß, daß das Glockenverfahren durchführbar wird.

Man darf dieses daher nur bei mäßiger Temperatur betreiben, und da zu hohe Stromstärke ja auch durch die JOULEsche Wärme die Badtemperatur erhöht, so spricht auch dieser Umstand dafür, eine Glocke nicht mit zu hohen Stromstärken zu belasten.

Man könnte endlich, angesichts der Formel (g), daran denken, durch Vergrößerung des Glockenquerschnittes, von f , J zu vergrößern. Denken wir uns eine große Glocke von kreisförmigem Querschnitt, so tritt der Strom, von der Glocken umgebenden Kathode her, an ihrem Rande von unten in sie ein. Er sucht aber auf dem kürzesten Wege zur Anode zu gelangen, d. h. je größer die Glocke um so eher wird der Stromfluß in ihrer Mitte nur gering sein. Da aber die Bildung der Schichten von einer gleichmäßigen Vorwärtsbewegung der OH^{-} bedingt ist, kann eine solche Stromverteilung nicht günstig sein, ganz abgesehen davon, daß die Spannung in die Höhe gehen muß, wenn der Strom statt des ganzen Querschnittes nur einen Teil des ihm gehobenen Querschnittes wirklich durchfließt. Man wird die Schichtenausbildung am gleichmäßigsten erreichen, wenn man rechteckige, schmale Glocken anwendet. Deren Querschnitt kann man dann wesentlich nur durch Vergrößerung der Längenausdehnung steigern, wobei man aber wohl bald an eine konstruktiven Rücksichten gebotene Grenze kommen wird. Die großen Stromstärken, welche man in der Technik einer Bäderei, also jedem einzelnen Bade, zu leiten wird man also zweckmäßig nicht auf eine einzige große Glocke in jedem Bade leiten, sondern wird sie auf eine größere Anzahl kleinerer, schmalere, rechteckige Glocken leiten, welche in Parallelschaltung in einem Bade vereinigt sind.

δ) Die Art der Ausführung des Glockenverfahrens. Die Ausführung, welche der ÖSTERREICHISCHE VEREIN FÜR CHEMISCHE UND METALLURGISCHE PRODUKTE

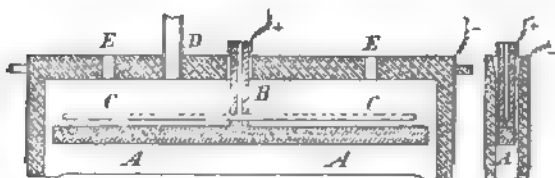


Fig. 107.

Fig. 108.

dem Glockenverfahren gegolten hat, wird in der Patentschrift folgendermaßen beschrieben: Die Glocke, Fig. 107 im Längsschnitt, Fig. 108 im Querschnitt, besteht aus einem schmalen, rechteckigen, oben geschlossenen, unten offenen Kasten aus Eisenblech, welcher nach innen zu dicht isolierendem Material ausgekleidet ist; dieses ragt auch nach unten über den Rand des Eisens heraus. Welcher Art dieses Material ist, wird nicht ausgesprochen, es wird man wohl nicht fehl gehen, an Glasplatten oder an Zement dabei zu denken. Das Eisen wird mit der negativen Stromleitung verbunden. In der Glocke befindet sich, ihren Querschnitt nahezu ausfüllend, eine horizontal gestellte Kohlenanode, welche, da das Chlor ja an ihrer Unterseite sich entwickelt, zu dessen Ableitung vielfach durchbrochen sein muß. Der Abstand der Unterseite der Anode vom unteren Glockenrande soll auf jedes Prozent Alkali in der abfließenden Lösung

stens 0,5 cm betragen, womit das Zusammenwirken der oben erörterten Teile auf den Verlauf des Vorganges einen einfachen, empirisch ermittelten Druck findet. Getragen wird die Anode durch einen senkrecht gestellten, in die Decke der Glocke hindurchgeführten Schaft *B*, welcher der Länge nach durchbohrt ist und hierdurch auch zur Längenzuführung dient. Dieses Zuleitungsrohr setzt sich in zwei horizontale Rohre (*C*, *C'*) fort, welche durch Öffnungen an der Oberseite die zufließende Chloridlösung sehr gleichförmig über die ganze Anode verteilen. Die Anode läßt zwischen sich und der Glocke nur einen schmalen Spalt, was deshalb wichtig ist, da sonst die zufließende und die unter der Anode stehende Lösung sich nicht genügend mischen. Außer dem beschriebenen Schaft trägt die Anode das Dach der Glocke. Ein Gasentbindungsrohr, von denen in jeder Zelle eine *D*¹⁾ zu den Chlorkalkkammern, das andere *E* zur Nachbarkammer führt. Letzteres hat den Zweck, den Chloridruck in einer Zelle niemals über den normalen steigen zu lassen, da er ja dann die Lauge nach unten drücken müßte.

Von derartig eingerichteten Zellen sind eine ganze Anzahl (je nach Stück), mit ihren Längsseiten aneinander gereiht und parallel angeordnet, zu einem Bade vereinigt (Fig. 109 in der Aufsicht, Fig. 110 im Querschnitt). Dessen äußere Wände bestehen aus isolierendem Material, und an einer Seite befindet sich der gemeinsame Alkaliablauf *F*, während von dem getrennten Zulauf der (wohl zweckmäßig zuvor von Sulfaten bzw. Kalk und Magnesia befreiten) Lauge für jede Glocke ein besonderes Rohr abzweigend sein muß. Die äußeren Längswände sind an einer Stelle (*T* in Fig. 110) treppenartig abgesetzt, um hier die Schmalseiten der Glocken. Unter diesen befindet sich ein leerer freier Raum, dessen Vorhandensein ungehinderten Stromübertritt von den Kathoden zu den Anoden der Glocken von Bedeutung sein dürfte.

Nähere Angaben über die Art des Betriebes, die Größe der einzelnen Glocke, Stromdichte auf der Glockenquerschnitt und Temperatur der Bäder sind nicht bekannt gegeben. Annähernd dürften die Bedingungen den Versuchen im kleinen hierfür die Bezeichnung von 0,02 bis 0,04 Ampere auf 1 qcm Glockenquerschnitt und als Höchsttemperatur 30 bis 35° vermutet werden. C. HAEUSSER²⁾ berichtet, daß man Alkalilauge von 100 bis 150 g Alkalihydrat im Liter, etwa 2,5-normale, mit 85 bis 90% Stromausbeute erhalte bei 4 bis 5 Volt.

Dies stimmt gut überein mit den im kleinen ausgeführten Versuchen: ADOLPH erhielt bei kontinuierlichem Betrieb mit 0,015 Ampere auf 1 qcm Glockenquerschnitt und 7 cm Entfernung der Anode vom Glockenrande und bei Benutzung 27,5prozentiger Chlorkaliumlösung mit 4,0 Volt und 82,1% Stromausbeute 2-normale Kalilauge, welche noch 17,5 g KCl und kleine Mengen Natriochlorit und Chlorat in 100 ccm enthält. Das entweichende Chlor hatte bei Benutzung einer Anode aus Retortenkohle 2% CO₂ und 1,5% O₂; der verhältnismäßig beträchtliche Anteil freibleibenden Sauerstoffs ist ein durch die niedere Temperatur erreichter Vorteil. O. STEINER gewann mit der gleichen Chlorid-

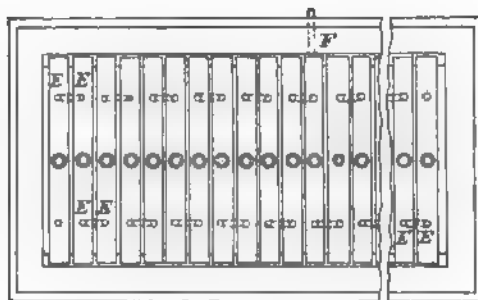


Fig. 109.

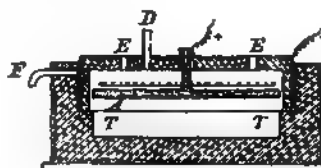


Fig. 110.

¹⁾ In Fig. 109 weggelassen.

²⁾ Dinglers polyt. Journ. 315. Heft 80.

lösung 2,25-n-Kalilauge mit 91% Stromausbeute bei Benutzung einer Anode aus Acheson-Graphit, während im Anodenchlor 0,6% CO_2 und 0,9% O_2 enthalten waren. Die Entfernung der Anode vom Glockenrande betrug 5 cm, die Spannung daher nur 3,7 Volt.

Diese Befunde zeigen auf das Deutlichste den großen Einfluß des Elektrodenmaterials auf den Verlauf auch des Glockenverfahrens und die erhebliche Bedeutung, welche an Kohlenanoden die Sauerstoffentwicklung durch Salzsäure- und Kohlensäurebildung auf die Stromausbeute und die Reinheit des Chlors hat.

Verglichen mit dem Diaphragmenprozeß liefert also das Glockenverfahren bei etwa gleicher Spannung auf dieselbe bzw. eine größere Stromausbeute eine viel konzentriertere Alkalilauge. Es ist also bei ihm die auf die erzeugte Menge Alkali durch den Betrieb ungenutzt hindurchzuführende Salzmenge wesentlich geringer als dort, dazu spart man hier etwas Dampf beim Abdampfen der Lösung und allen dort zum Heizen der Bäder erforderlichen Dampf, und schonen die Anodenkohlen durch Arbeiten bei mäßiger Temperatur. Dadurch kann das Glockenverfahren nicht unerheblich billiger Alkali und Chlor erzeugen als der Diaphragmenprozeß. Wieviel von diesen Vorzügen dadurch wieder wett gemacht wird, daß die Bedienung der Laugenzuflüsse zu den sehr zahlreichen Glocken (in der Aussiger Fabrik sollen nicht weniger als 25000 derselben im Betrieb sein¹⁾) verhältnismäßig viel Arbeitskräfte erfordern und vielleicht auch leicht Betriebsstörungen mit sich bringen dürfte, ist für den Fernerstehenden zurzeit nicht zu übersehen.

e) Das Quecksilberverfahren.

α) Spezielle Theorie der Alkalichloridelektrolyse mit Quecksilberkathoden. Von den zur Gewinnung von Alkali und Chlor betriebenen Verfahren der Alkalichloridelektrolyse ist das Quecksilberverfahren vom Standpunkte der Theorie das einfachste. An einer Quecksilberkathode werden die Alkalikationen unter Bildung von Alkali amalgam entladen; der elektrolitische Vorgang ist hier also das Analogon desjenigen bei der Elektrolyse z. B. von Zinkchlorid- oder Nickelchloridlösungen; die Komplikationen, welche sonst durch das an der Kathode auftretende Alkali entstehen, fallen hier fort. Elektrolysiert man eine neutrale, starke Alkalichloridlösung mit einer Platinanode und einer Quecksilberkathode, welche der Natur des Quecksilbers gemäß horizontal und unter der parallel mit ihr angeordneten Anode liegt, so entsteht an der Kathode, wenn man wieder von dem sehr geringfügigen Auftreten von Sauerstoff und Wasserstoff absieht, Chlor und dort Alkali amalgam in theoretischer Ausbeute. Allerdings gelangt auch bald gelöstes Chlor an die Kathode und kann hier zu Nebenreaktionen



Anlaß geben. Da aber Chlor in starker Chloridlösung nur wenig löslich ist, kann man durch Anwendung einer hohen kathodischen Stromdichte von etwa 0,1 Amp/cm² die durch diesen Vorgang bedingten Stromverluste auf wenige Prozente beschränken, während sie bei wesentlich niedrigeren Stromdichten sehr beträchtlich werden²⁾.

Die Entstehung der Alkali amalgame an der Kathode bedingt, daß die Zersetzungsspannung beim Quecksilberverfahren höher liegt als bei den anderen Verfahren mit Eisenkathoden anwendenden Arbeitsweisen. Das Potential des Kalium amalgams

¹⁾ Geht man von der Angabe aus, daß 25000 Glocken in der Aussiger Fabrik im Betrieb sind, und diese mit etwa 3000 P.-S. arbeitet, so ergibt sich für die einzelne Glocke eine Stromstärke von 20 Ampere, wenn man 4 Volt Badspannung annimmt. Bei 0,02 bzw. 0,01 Ampere auf 1 qcm Glockenquerschnitt könnte dieser dann nicht mehr als 1000 bzw. 500 qcm betragen; es müßten also die Glocken ziemlich klein sein.

²⁾ F. GLASER, Zeitschr. Elektroch. 8, 552 (1902).

in 1-n-Chlorkaliumlösung beträgt $\varepsilon_k = +1,83$ Volt, das des Natriumamalgams in 1-n-Chlornatriumlösung $+1,81$ Volt¹⁾, woraus mit Hilfe des Chlorpotentials 1,36 Volt für die Zersetzungsspannung im ersten Fall 3,19 Volt, im zweiten 7 Volt sich ergibt; hiermit stimmen auch die unmittelbaren Messungen²⁾ überein. Das elektrolytisch erzeugte Alkali amalgam verweilt wegen seines geringen spezifischen Gewichts in den der Oberfläche zunächstliegenden Schichten der Kathode. Da nun Kalium und Natrium große Neigung haben, mit Kristallquecksilber in den Verbindungen KHg_{12} bzw. $NaHg_8$ zu kristallisieren, von denen die erstere 1,60% *K*, letztere 1,87% *Na* enthält, so wird ein Alkali amalgam von 1% Alkalimetall schon dickflüssig, ein solches von 1,5 bis 2% aber schon fest. Da man nun das mit Alkalimetall beladene Quecksilber aus der elektrolytischen Zelle fortführen will, um es an anderer Stelle mittels Wasser in Alkalihydrat und Quecksilber zu zerlegen, so muß man eine an 1% nahe heranreichende Anreicherung des Alkalimetalles in den oberen Schichten der Kathode vermeiden, das Quecksilber der Kathode muß also schnell immer wieder erneuert werden, also schnell die elektrolytische Zelle durchfließen, und zwar um so mehr, je höher an der Kathode wie wir sahen, eine hohe Stromdichte erforderlich ist. In der Technik wird diese auf 0,08 bis 0,05 Amp/qcm gehalten und schätzt man den im oberflächlichen Quecksilber erreichten Gehalt an Alkalimetall auf höchstens 1%, doch liegen genauere Untersuchungen hierüber noch nicht vor.

Ganz ohne Wasserstoffentwicklung erfolgt nun freilich die Bildung des Alkali amalgams nicht, doch ist dieser Stromverlust wohl auf 1 bis 2% zu halten. Dieser Betrag wird um so höher, je alkalireicher das Amalgam wird; man wird daher durch genügende Durchflußgeschwindigkeit des Quecksilbers niedrige Verluste erreichen.

Andererseits aber wird die Geschwindigkeit der Amalgamzersetzung, also die Wasserstoffentwicklung durch Temperaturerhöhung gesteigert. Die Angaben darüber, welche Temperaturen noch zulässig seien, schwanken beträchtlich; bald wird als höchste Temperatur angegeben³⁾, bald zeigt sich, daß ein Apparat auch bei 55 bis 60° noch befriedigend arbeitet; 70 bis 75° aber sind unter allen Umständen zu vermeiden⁴⁾. Es dürfte für die zulässige Höchsttemperatur wohl das Verhältnis der kathodischen Stromdichte zur Durchflußgeschwindigkeit des Quecksilbers ankommen, welches die Amalgamkonzentration in der Kathodenoberfläche bestimmt. Wird die einem gegebenen Apparat eigentümliche Höchsttemperatur überschritten, so tritt an der Kathode reichliche Wasserstoffentwicklung ein. Diese ist nicht allein dadurch bedenklich, daß sie die Stromausbeute vermindert und von der Entstehung von unterchloriger Säure und Chlorat im Elektrolyten und demgemäß auch von erheblicher anodischer Sauerstoffentwicklung begleitet ist, sondern auch dadurch, daß der Wasserstoff nach der Anordnung des Quecksilberverfahrens in das Chlor gelangt und mit diesem das höchst explosive Chlorknallgas bildet. Es ist daher bei Betrieb des Quecksilberverfahrens sehr darauf zu achten, daß nicht durch Anwendung allzu hoher Stromdichten der Apparat zu heiß wird, und daß gegebenenfalls gekühlt werden muß.

Die Gefahr des Eintretens erheblicher Wasserstoffentwicklung am Quecksilber ist ferner gegeben, wenn die Chloridlösung auch nur kleine Mengen solcher Metalle enthält, welche sich mit Quecksilber schwer amalgamieren, also insbesondere Eisen. Nach WALKER⁵⁾ soll insbesondere die Gegenwart von Spuren von Eisen sehr schädlich sein, wenn die Chlornatriumlösung Kalk- und Magnesiasalze

¹⁾ M. LE BLANC, Zeitschr. phys. Ch. 5, 473 (1890). Vgl. auch F. HABER und M. SACK, Zeitschr. Elektroch. 8, 245; M. REUTER, ebenda 801 (1902).

²⁾ F. GLASER, a. a. O.

³⁾ Electrochem. Industry, 1, 14 (1903).

⁴⁾ Ebenda 1, 87.

⁵⁾ Ebenda 1, 471.

enthält. Diese wird man jedenfalls durch Sodazusatz entfernen und mit ihnen auch vorhandenes Eisen niederschlagen, ehe man die Chloridlösung zur Elektrolyse bringt. Allerdings sind die Potentiale von Calcium- und Magnesiumamalgam etwas positiver als die der Alkali amalgame¹⁾, und kleine Mengen von Calcium- und Magnesiumsalzen im Elektrolyten werden daher für das Quecksilberverfahren ohne Belang sein. Beschickt man aber dieselbe Lösung mit immer frischem Salz, so müssen sich diese Verunreinigungen anreichern, und es kann dann wohl der Fall eintreten, daß auch Calcium- bzw. Magnesiumamalgam entsteht und dadurch Verluste an Alkaliausbeute entstehen. Genauere Untersuchungen hierüber liegen noch nicht vor, aber es dürfte kaum zu bezweifeln sein, daß für guten Verlauf des Quecksilberverfahrens zweckmäßig größere Mengen Calcium- und Magnesiumsalzen vom Elektrolyten fern hält.

Als Anodenmaterial benutzt die Technik auch beim Quecksilberverfahren Kohle und zwar heute wohl ganz allgemein Acheson-Graphit. Dadurch werden oben erörterten Verhältnisse nur unwesentlich verändert. Es liegt ja auf der Hand, daß man ebenso wie an den Kathoden auch an den Kohleanoden die Stromdichte wählen wird, zumal eine solche gerade, wie wir oben sahen (S. 39), für einen möglichst geringen Angriff der Kohlen und daher deren Haltbarkeit besonders günstig ist. Eine kleine Sauerstoffentwicklung an der Anode ist dann nicht ganz zu vermeiden; die dabei im Elektrolyten gebildete Salzsäure gibt zu entsprechenden Stromverlusten an der Kathode Veranlassung, indem H^+ hier alsbald zu Wasserstoff entladen werden. Hierzu kommt, daß Kohlenteilchen, welche von der Anode herab auf das Quecksilber fallen, die Wasserstoffentwicklung an diesem etwas fördern. Aber gerade Acheson-Graphit gibt bei hohen Stromdichten besonders wenig Abfall.

Das von der Anode entweichende Chlor enthält beim Quecksilberverfahren also außer ein wenig Sauerstoff und Kohlensäure noch Wasserstoff. Dieser vermag darin in Salzsäure überzugehen. In welchem Umfange dies wirklich eintritt, ist nicht bekannt.

Die insgesamt bei hoher Stromdichte beim Quecksilberverfahren eintretenden Verluste an Stromausbeute dürften auf etwa 5 % zu beschränkt sein, so daß dieses Verfahren mit Stromausbeuten von 95 % betrieben werden kann.

Da die Stromstärke, mit welcher ein Apparat belastet wird, hier nach dem Gesagten zweckmäßig recht hoch ist, andererseits aber zur Verkleinerung des Widerstandes die Anoden der Kathode stark genähert werden, so ist das elektrolysierte Flüssigkeitsvolumen nicht groß. Um eine wegen des Eintretens höherer anodischer Sauerstoffentwicklung ebenso wie durch eine Steigerung der Klemmspannung gleich unliebsame größere Konzentrationsverminderung des Elektrolyten zu vermeiden, läßt man auch die als Elektrolyt dienende starke Chloridlösung lebhaftem Strome die Zellen durchfließen.

Das Amalgam, welches die Zelle verlassen hat, muß außerhalb derselben durch Einwirkung von Wasser in Alkalihydrat und freies Quecksilber zerfallen werden. Dieser Vorgang ist ein außerordentlich langsamer, und gerade auf seiner großen Langsamkeit beruht ja das Quecksilberverfahren. Für die Amalgamzersetzung aber muß er beschleunigt werden. Man erreicht dies sehr einfach dadurch, daß man das Amalgam unter Wasser mit einem negativeren Metall berührt. Dadurch schließt man ein galvanisches Element kurz, in welchem das Amalgam die Lösungselektrode ist und am edleren Metall sich Wasserstoff entwickelt. Als letzteres darf man nicht jedes beliebige Metall nehmen, sondern ein solches, welches sich nicht oder nur ganz unbedeutend im Quecksilber auflöst. Dieses Verhalten kommt besonders dem Eisen zu. Es folgt also daraus, daß es gut tun wird, die Amalgamzersetzung durch Wasser in eisernen Gefäßen vorzunehmen.

¹⁾ LE BLANC, a. a. O. Vgl. auch W. KETTEMBEIL, Zeitschr. anorg. Ch. 38, 213 (1901).

nen. Eine genauere Untersuchung über diese Vorgänge ist noch nicht mit gegeben, sie wäre sehr erwünscht.

Nach erfolgter Zersetzung erhält man aus dem Amalgam außer dem wiedergewonnenen Quecksilber, welches zu den Elektrolysierzellen zurückkehrt, chlorid-; Natronlauge, welche auf reines Natronhydrat nur einzudampfen und einzukochen ist.

β) Arbeit mit Erzeugung und Zersetzung des Amalgams in genannten Apparaten. Ein Apparat, in welchem das Quecksilberverfahren in einfachster Gestalt durchgeführt wird, ist derjenige der Firma SOLVAY & Co.¹⁾, welcher in Osternienburg bei Bernburg, in Jemappes in Belgien und in einer anderen Fabrik, von denen im Jahr 1900 jede Anlage mit 1000 Pferdestärken ausgestattet, betrieben wird²⁾. Die Elektrolysierzelle besteht (Fig. 111) aus einem hohen, rechteckigen Gefäß von Steinzeug, vielleicht aber auch von Eisen; im letzteren Falle aber müßten seine Wände nach innen mit nicht leitenden Materialien (Zement oder Glas) ausgekleidet sein. Der Boden, durch welchen die negativen Stromleitungen hindurchgehen, besitzt bei C eine verstellbare Schranke, welche

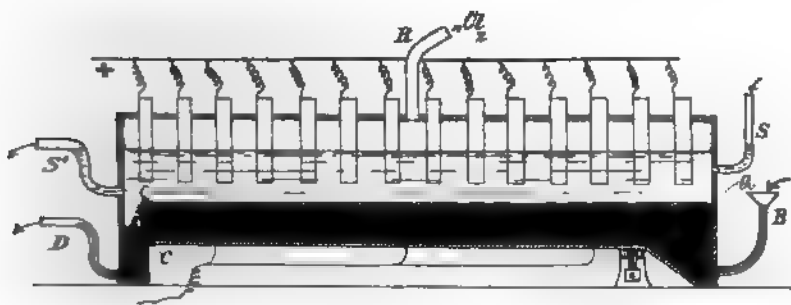


Fig. 111.

den Stand des als Kathode dienenden Quecksilbers Q bestimmt. Dieses tritt bei B in den Apparat, und nimmt, während es unter den Anoden hin nach C vorrückt, an seiner Oberfläche Natrium auf. C wird so gestellt, daß stets nur die amalgambaltigen obersten Schichten des Quecksilbers ablaufen, wobei darauf zu achten ist, daß sie, solange sie sich unter dem Elektrolyten befinden, den Kontakt mit der Kathode behalten; durch den Überlauf D fließt das Amalgam in den Zersetzungsapparat ab, aus welchem das wieder gewonnene Quecksilber nach B rückbefördert wird. Der Elektrolyt tritt bei S ein und fließt bei S' ab, strömt so parallel zum Quecksilber, wodurch vielleicht auch das Herandrängen der mit Chlor gesättigten Anodenlauge an die Kathode beeinträchtigt wird. Die Anoden sind durch den die Zelle dicht abschließenden Deckel geführt, aus welchem das Chlor R das Chlor nach den Chlorkalkkammern leitet.

Die Spannung, mit welcher der Apparat betrieben wird, dürfte nach den bei einer ganz ähnlichen Anordnung im kleinen ausgeführten Versuchen F. GLASERS³⁾ etwa 5,0 Volt betragen.

Das aus der Zelle in regelmäßigem Strome abfließende Amalgam wird in einem besonderen Apparate zersetzt. Über dessen Einrichtung ist nichts Näheres gegeben. Daß er aus Eisen besteht und Wasser und Amalgam in ihm im Gegenstrom gegeneinander geführt werden, darf man wohl vermuten.

Die Benutzung getrennter Elektrolysier- und Zersetzungszellen ist insofern von Vorteil, als man diese in ihrem Wesen voneinander unabhängigen Vorgänge hier

¹⁾ D. R. P. 104 900 (1898).

²⁾ Zeitschr. Elektroch. 7, 241 (1900).

³⁾ A. z. O.

auch voneinander unabhängig betreibt. Dagegen bedarf diese Arbeitsweise verhältnismäßig beträchtlicher Quecksilbermengen, und wohl auch nicht unerheblicher mechanischer Kräfte zur Bewegung des Quecksilbers.

γ) Arbeit mit Erzeugung und Zersetzung des Amalgams im gleichen Apparat. Der Wunsch, an Quecksilber und an mechanischer Energie zu sparen, hat zu sehr zahlreichen Versuchen geführt, die Amalgamzersetzung im gleichen Apparat wie die Amalgamerzeugung vorzunehmen. Die Schwierigkeit, welche darin liegt, zwei in ihrer Geschwindigkeit von so verschiedenen Gesetzen herrschende Vorgänge gleich schnell verlaufen zu lassen, hat auf diesem Gebiet zu einer außerordentlich großen Fülle von in der Patentliteratur niedergelegten Vorschlägen geführt, von denen hier aber nur wenige Arbeitsweisen besprochen werden können und zwar diejenigen, welche einerseits sich technisch bewähren haben und andererseits die zur Überwindung der genannten Schwierigkeit benutzten Arbeitsgrundsätze kennzeichnen.

Es ist ein Erfolg des Amerikaners H. Y. CASTNER¹⁾, das Problem, die elektrolytische Amalgamerzeugung und die Zersetzung des Amalgams gleich schnell

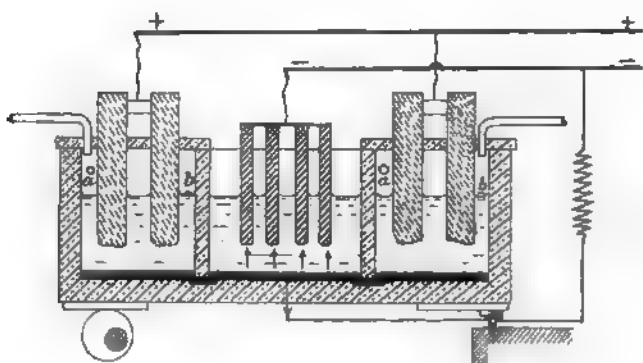


Fig. 112

bewirken, dadurch zu haben, daß er die Zersetzung des Amalgams elektrolytisch herbeiführt. Der Apparat, den er in seinem Apparat verwirklicht hat, ist der, daß das Quecksilber abwechselnd einem Abteil des Apparates Kathode, in einem andern Anode wird, es also die Rolle eines Mittelleiters spielt. Das Prinzip seines Apparates ist durch Fig. 112 schematisch veranschaulicht. Ein flacher, quadratischer Kasten ist durch zwei Scheidewände in drei einander gleiche Abteilungen geteilt. Diese Scheidewände reichen bis fast auf den Boden der Zelle, lassen aber, zumal dieser unter ihnen ein wenig vertieft ist, dem den ganzen Boden bedeckenden Quecksilber Freiheit, nach Bedarf von einer Seite des Gefäßes nach der anderen zu fließen. Die beiden äußeren Abteilungen sind nach oben dicht abgeschlossen und tragen im Deckel aus Acheson-Graphit bestehenden, bis ziemlich nahe auf das Quecksilber reichenden Anoden, und werden von der zu elektrolysierenden Chlornatriumlösung durchflossen; sie dienen zur Erzeugung von Amalgam und Chlor. Die mittlere Abteilung ist zur Amalgamzersetzung bestimmt. Hier befindet sich eine aus Eisen bestehende Elektrode, welche im Anfange der Arbeit in ganz schwach alkalisch Wasser taucht. Der ganze Apparat kann in eine schwach schaukelnde Bewegung versetzt werden, dadurch, daß er mit einer Seite auf einer festen Unterlage ruht, mit der anderen aber auf einer mit mäßiger Geschwindigkeit exzentrisch drehenden Rolle ruht, welche durch ihre Bewegung diese Seite gegen die fest gestützte abwechselnd hebt und senkt. Werden nun die Anodenkohlen der äußeren Abteilungen mit den positiven, die Eisenelektrode der mittleren Abteilung mit dem negativen Pol der Stromquelle verbunden, so kann der Strom aus der dort befindlichen Chloridlösung nur durch das Quecksilber am Boden des Apparates in den mittleren Elektrolyten und nach der Kathode gelangen.

¹⁾ D. R. P. 77064 (1893); 88230 (1896). Elektroch. Ind. 1, 12 (1902).

Quecksilber wird also bei seiner kathodischen Funktion in den äußeren Abteilungen mit Alkalimetall beladen und verliert dieses, sobald es bei der Bewegung des Apparates in die mittlere Abteilung und der Kathode gegenüber gelangt, hier Anode wird, alsbald wieder vollständig, indem Alkalimetall im Wasser als Hydroxyd anodisch sich löst, während am Eisen Wasserstoff entweicht. Dadurch reichert allmählich immer konzentriertere Alkalilauge im mittleren Teile.

In dieser Weise würde der Apparat bestens arbeiten, wenn die zur Amalgamierung dienende Stromarbeit in den äußeren Abteilungen 100 % des Stromes ausmache. Oben aber wurde gezeigt, daß das Amalgam nicht ohne Stromarbeit entsteht. Dann findet der Strom in dem Quecksilber, welches in der äußeren Abteilung Anode wird, nicht die der Strommenge voll entsprechende Alkalimetallmenge vor und oxydiert dann auch anstatt derselben das Quecksilber zu schwarzbraunem Oxydul. Eine Haut von diesem überzieht dann im Augenblick das Quecksilber der mittleren Abteilung und bildet hier einen sehr beträchtlichen Übergangswiderstand.

Um die hierdurch entstehenden Störungen zu beseitigen, verfährt man nach Castner so, daß man nur 90 % des Stromes, welchen man an die Kohlen führt, in der mittleren Abteilung vom Eisen nach dem Quecksilber treten läßt. Man erreicht dies, indem man von dem Eisen zum Quecksilber einen Nebenschluß legt, welchem man durch Regulierung von dessen Widerstand 10 % der dem ganzen Apparat zugeführten Stromstärke fließen läßt. Auf diese Weise ist es gelungen, den Castnerschen Apparat störungsfrei lange Zeit hindurch zu betreiben.

Da die Zersetzungsspannung des Kochsalzes hier nur wieder diejenige zwischen Eisen und Kohle ist, kommt für sie der Wert 2,2 Volt in Betracht (S. 377). Andererseits ist aber der Widerstand etwas größer als im Solvayschen Apparat, daherhin aber nicht um so viel, daß die geringere Zersetzungsspannung dadurch ausgeglichen würde; die Klemmenspannung der Castner-Zelle beträgt daher 4,3 Volt bei einer Stromdichte von 0,07 Amp/qcm am kathodischen, 0,12 Amp/qcm am anodischen Quecksilber. Man spart hier also gegenüber der für den Solvay-Apparat angegebenen Spannung 14 % derselben und erkauft dies durch den verhältnismäßig kleinen Nachteil, daß die Stromausbeute nur etwa 90 % beträgt gegenüber etwa 95 % bei jenem.

Der einzelne Apparat wird 122 cm im Quadrat bei nur 15 cm Höhe gebaut; die Mittelwände nähern sich bis auf 1,5 mm dem Boden des Gefäßes; durch die Bewegung des Exzenters wird die eine Seite des Apparates jede Minute um etwa 1 cm über die Gegenseite gehoben und um ebensoviel gesenkt. Der Apparat erhält 630 Ampere und arbeitet mit etwa 45 kg Quecksilber. Die Anoden, welche früher nahe über dem Quecksilber durch die Seitenwände des Bades geführt wurden, dabei aber zu allerlei Undichtigkeiten Anlaß gaben, werden jetzt, wie erwähnt, von oben in die äußeren Abteile eingeführt und bis auf etwa 1,5 cm dem Quecksilber genähert; ihre durch den Deckel geführten Enden sind paraffiniert und mit Bleistreifen verbunden. Die Kathode ist ein eisernes Gitterwerk. Die zur Chloridelektrolyse dienenden äußeren Abteile werden dauernd von starker Chlornatriumlösung durchflossen, welche bei *a* (Fig. 112) eintritt und bei *b* austritt und durch Steinzeugpumpen immer wieder den Lösungsgefäßen zugeführt und von Zeit zu Zeit von den in ihr angehäuften Sulfaten befreit wird. Im mittleren Abteil läßt man die Natronlauge sich bis etwa 20 % anreichern, worauf man sie in die Abdampfpfannen führt und durch frisches Wasser ersetzt. Nach diesem Verfahren arbeitet eine sehr große Anlage in Niagara Falls seit 1895: sie wurde 1901 von 2000 auf 6000 Pferdestärken vergrößert. In ihr sind je 4 Zellen hintereinander geschaltet, so daß jede Maschine 230 Volt bei 630 Ampere liefern hat. Die Fabrik erzeugt außer 36 prozentigem Chlorkalk Ätznatron von 97 bis 99 % NaOH , welches neben 1 bis 2 % Na_2CO_3 nur 0,3 bis 0,8 % NaCl , 0,3 bis 0,10 % Na_2CO_3 und 0,03 bis 0,10 % Na_2SiO_3 enthält. Von ähnlicher

Reinheit dürfte auch das nach anderen Ausführungsformen des Quecksilbers hergestellte Natronhydrat sein.

In wesentlich anderer, äußerlich scheinbar ähnlicher Weise wie löste K. KELLNER das Problem der gleichzeitigen Erzeugung und Zerlegung Alkali amalgams. Er läßt die letztere auf chemischem Wege ohne unnütze Mitwirkung der Elektrolyse sich vollziehen, und beschleunigt den Vorgang durch, daß er das zu zersetzende Amalgam mit Eisen zu einem kurz geschlossenen galvanischen Element vereinigt.

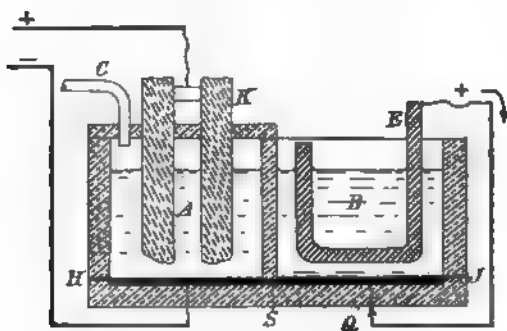


Fig. 113.

einen die Zwischenwand vom Boden trennenden Schlitz *S* in den *A* in welchem sich Wasser bzw. Natronlauge befindet. Das Quecksilber mittelbar an den negativen Pol der Stromquelle angeschlossen, dient allein als Kathode. Um nun in *B* das hier durch- und nach *J* abfließende Amalgam beladene Quecksilber in der Zeit seines Verweilens vollständig Natriumgehalts wieder zu berauben, ist ein U-förmig gestaltetes Eisenstück die Flüssigkeit in *B* getaucht und durch eine äußere Leitung metallisch Quecksilber verbunden. Dadurch ist das galvanische Element

Natriumamalgam / Natronlauge / Eisen

kurz geschlossen. In ihm vollzieht sich der ganz analoge Vorgang wie in der mittleren Abteilung der Castner-Zelle; das Natrium des Amalgams unter Bildung von Natronhydrat, und der Wasserstoff entwickelt sich an der Kohle. Der Unterschied ist aber folgender: Am Mittelleiter der Castner-Zelle wird auf seiner Kathodenseite zur Amalgambildung erforderliche Arbeitsbetrag an Natrium wiedergewonnen, und es ist daher vom äußeren Strom nur die zur Chlorentwicklung an der Kohle und zur Wasserstoffentwicklung am Eisen erforderliche Arbeit zu leisten. Bei der Kellnerschen Schaltung dagegen wird Strom an der Kathode das Amalgam bilden, seine Polarisationspannung also nicht 2,2 sondern 3,2 Volt. Die freie Energie des Amalgams erzeugt im Stromkreise *QE* einen Strom von *E* nach *Q*. Da der Stromkreis aber nicht kurz geschlossen ist, erfolgt in ihm nur Wärmeentwicklung. Der Betrag der verschwindenden elektrischen Energie entspricht der Differenz der bei CASTNER und bei KELLNER erforderlichen Polarisationspannungen, welche der EMK des Elementes Alkali amalgam/Wasserstoffgas an Eisen gleich ist. Dieses in der erforderlichen Weise wirksam ist, muß, wenn etwa 95% des zersetzenden Stromes in *A* Amalgam bilden, ein Strom von 95% des des ersteren dauernd von *E* nach *Q* fließen, während bei CASTNER ein Ausbeuteverlusten entsprechender Stromanteil im Nebenschluß in entgegen gesetzter Richtung fließt. Würde man *E* in *B* bis in das Amalgam einsenken, so würde in dieser Anordnung die Kellnersche Schaltung nur die im Stromkreise *QE* auftretende Wärmeentwicklung ganz in den Nebenschluß verlegen.

nach den Grundsätzen von CASTNER und von KELLNER betriebenen Anordnungen sind in Europa zu einer einzigen Unternehmung, der CASTNER-KELLNER-GESELLSCHAFT, vereinigt, welche namentlich in Weston-Point in England ein Werk mit einer Elektrolyse betreibt.

Auch an anderen Orten benutzen Fabriken die Kellnerschen Elektrolysen. KELLNER hat seinem Prinzip eine Anzahl mit großem Erfolg angewandten Verbesserungen und erfindungsreiches Geschick in der Konstruktion dieser Apparate konstatieren lassen⁽¹⁾; welche Ausgestaltungsformen seines Verfahrens wirklich technisch benutzt wird, ist unbekannt.

Es sei daher als Beispiel dieser Art von Elektrolysen eine in ihrem Aufbau nach KELLNER

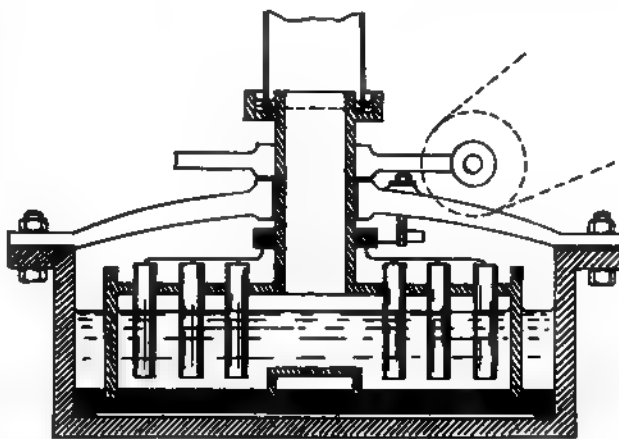


Fig. 114.

beruhende, und dasselbe in recht vollkommener Form zur Anwendung in der Anordnung von J. G. A. RHODIN²⁾ hier beschrieben, welche in Nordamerika auch im großen, scheinbar aus äußeren Gründen nur vorübergehend, angewandt wurde³⁾. Der Apparat (im Querschnitt Fig. 114) besteht zunächst aus einem flachen zylindrischen Gefäß aus Eisen, auf dessen Boden sich das Quecksilber befindet, und welches als Kathode dient. In diesem äußeren Gefäß befindet sich ein zweites, aber aus Ton bestehendes, ebenfalls flach zylindrisches Gefäß, welches nach unten mit einer Anzahl kurzer offener Rohre versehen ist, mit welchen es in das Quecksilber eintaucht; im übrigen ist das Gefäß außen geschlossen, und unten mit der äußeren Seite mit Eisen umkleidet. Über jeder der sechs Öffnungen (Fig. 115 zeigt das Gefäß von unten betrachtet) befindet sich eine aus einem Bündel Graphitstäben bestehende Elektrode, deren Kopf mit Blei ausgekleidet und an die positive Stromleitung angeschlossen ist. Die Elektrode nach oben in einen längeren, zylindrischen Zylinder über, welcher von einem Zahnrade umfaßt und durch dieses und einen Antrieb mit der Glocke in Drehung versetzt wird. Am oberen Rand enthält der Zylinder einen Verschluss, in welchen der untere Rand des zur Chlorableitung dienenden

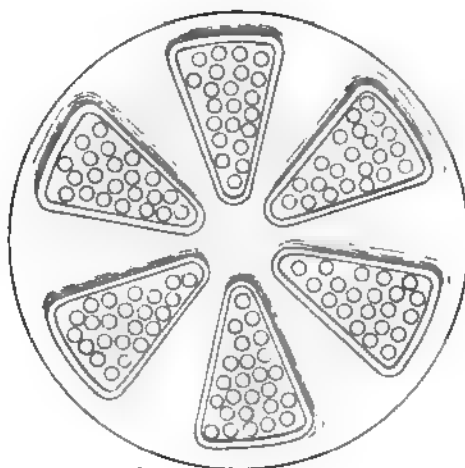


Fig. 115.

Zahnrade umfaßt und durch dieses und einen Antrieb mit der Glocke in Drehung versetzt wird. Am oberen Rand enthält der Zylinder einen Verschluss, in welchen der untere Rand des zur Chlorableitung dienenden

¹⁾ D. R. P. 80212 (1894), 85360 (1894), 86567 (1895), Engl. Pat. 20259 von 1894.

²⁾ D. R. P. 102774 (1896).

³⁾ Vgl. F. HÄSER, Zeitschr. Elektrochem. 9, 356 (1903); J. W. RICHARDS, Elektrochem. Ind. 1902).

Rohres eintaucht. Außerdem führen (in der Figur nicht gezeichnet) von ob durch diesen Zylinder Zu- und Ableitungsrohr für die die Glocke dauernd strömende Kochsalzlösung. Zwischen dem inneren und dem äußeren Gefäß findet sich Wasser bzw. Natronlauge. Von dem Quecksilber ist immer n unter den Rohrstutzen befindliche Teil Kathode und wird mit Natrium be Es kommt nun darauf an, daß immer frisches Quecksilber unter die si wegenden Rohrstutzen und zugleich das mit Natrium beladene Quecksilber das äußere Wasser gelangt. Damit dies leicht geschieht und das Quecksilb den Rohrstutzen nicht mitgenommen wird, sind auf dem Boden des äußere fäßes radiale Schienen angebracht (Fig. 116), welche in der Bewegungsri etwas nach vorn gestellt sind, und bewirken, daß durch die Bewegung

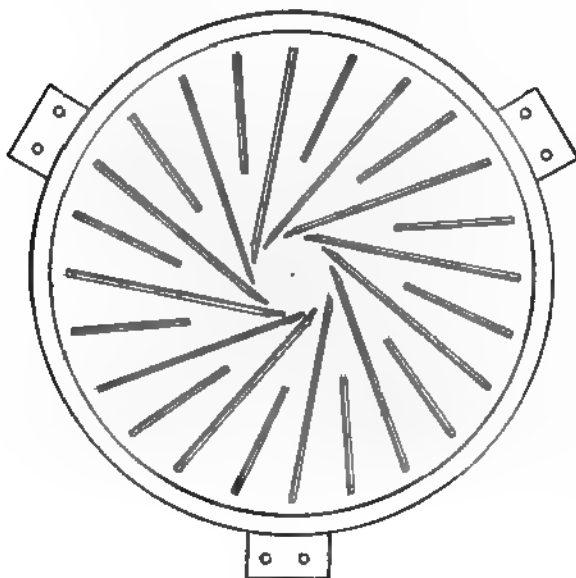


Fig. 116.

Apparates die innen l lichen Anteile des (silbers nach außen get werden. Da das das (silber enthaltende Gefä die äußere Belegung de ren Tongefäßes aus Eis stehen, liegt das ku schlossene Element Natriumamalgam vor, w für die schnelle Zers des letzteren wesentli Da aber die Tatsach steht, daß auch in sc Element die vollkon Zersetzung des Amalg wisse Zeit erfordert, so man die mit Wasser rührung befindliche (silberfläche etwa 4 bis so groß wie die als K. dienende, um der Am zersetzung die genügend zu lassen. Bei einer k

schen Stromdichte von 0,25 Amp/qcm und 25 bis 30 Umdrehungen des in Gefäßes in der Minute, kann der Apparat bei etwa 60° und mit einer Sp von 4 Volt betrieben werden.

d) Versuche, den Quecksilberbedarf zu beschränken. Das (silberverfahren ist, wie man sieht, durch die Einfachheit seines Betriebes, die Möglichkeit, bei sehr guter Stromausbeute chloridfreie Alkalilauge zu gewinnen, dem Diaphragmen- und dem Glockenverfahren überlegen. Dagegen l sein großer Nachteil in dem Gebrauch großer Mengen des teuren Quecksilber. Der oben für die Castner-Zelle angegebene Bedarf von etwa 45 kg Quecksilber dürfte auch für die Kellnerschen Apparate zutreffen, und vom Solvay-A- wohl noch übertroffen werden. Immerhin ist zu beachten, daß in den hi genannten Anlagen allein 11000 Pferdestärken dem Quecksilberverfahren (dieses also, wenn die oben gegebene Schätzung von insgesamt 18000 l stärken auf den Diaphragmenprozeß nicht erheblich zu niedrig gegriffen ist dem Umfange seiner Betriebe dem Diaphragmenprozeß nahe steht. Die Sa würde sich noch mehr zu seinen Gunsten verändern, wenn es gelänge, den t

¹⁾ Für die 6000 pferdige Anlage der CASTNER ELECTROLYTIC ALKALI CO. berech für 1820 Zellen ein Quecksilberbedarf von 72900 kg, welcher einem Kapital von etwa 8600 entspricht. Welche Quecksilberverluste in Rechnung zu setzen sind, ist nicht bekannt,

bedarf einzuschränken. Hierbei ist zu bedenken, daß nur eine dünne oberflächliche Schicht des Quecksilbers der Träger des Amalgams ist, und die größte Menge des benutzten Quecksilbers im Grunde wesentlich zum Transport jener nicht dient. Ein interessanter Versuch, den Bedarf an Quecksilber tunlichst zu beschränken, ist eben zur Aufnahme des Alkalimetalles erforderliche Menge einzuschränken, neuerdings von GURWITSCH¹⁾ gemacht. Er sucht dies dadurch zu erreichen, daß er das Quecksilber aus feinen Öffnungen über schräg stehende, mit dem positiven Strome verbundene Eisenbleche rieseln läßt. Alkali amalgam benetzt die Flächen sehr gut; kathodische Polarisierung des Amalgams freilich beeinträchtigt durch Erhöhung der Oberflächenspannung des Quecksilbers diese Benetzung. Setzt man aber auf dem Eisen in der Strömungsrichtung des Quecksilbers etwa 1 cm breite und etwa ebensoweit voneinander entfernte Riefen an, so hindern diese durch ihre Oberflächenwirkung das Zusammengehen des Quecksilbers bzw. Amalgams bei kathodischer Polarisierung, und man kann über eine solche schräg gestellte Eisenelektrode Quecksilber in sehr dünner, das Eisen ganz bedeckender Schicht herabrieseln lassen und es dabei mit Alkalimetall beladen. Das abfließende Amalgam würde man dann in einen besonderen Zersetzungsapparat leiten. Die im kleinen hierüber von W. KETTEMBEIL²⁾ und von L. CARRIER³⁾ ausgeführten Versuche zeigen, daß hierbei die Stromausbeute auch bei der sehr hohen Stromdichte von 0,3 bis 0,5 Amp/qcm eine niedrige ist, wahrscheinlich weil bei dem sehr raschen Fluß des Amalgams reichlich gelöstes Chlor an die Kathode getrieben wurde und mit dem Amalgam reagierte. Immerhin erscheinen die bei dieser Arbeitsweise verfolgten Gesichtspunkte entwicklungsfähig.

f) Das Verfahren der Brüder ACKER.

Eine an das Quecksilberverfahren in gewissem Sinne sich anschließende, in den letzten Jahren nach langen Mühen lebensfähig ausgestaltete Arbeitsweise zur elektrolytischen Gewinnung von Ätznatron und Chlor aus Chlornatrium ist diejenige der Brüder C. E. ACKER und A. E. ACKER⁴⁾. Es handelt sich hierbei allerdings nicht um die Elektrolyse wässriger Chlornatriumlösung, sondern um diejenige geschmolzenen Chlornatriums; der Vollständigkeit halber sei aber dieser interessante Prozeß auch hier erwähnt.

Seine Grundzüge bestehen darin, daß geschmolzenes Kochsalz mit Graphitanoden und einer ebenfalls geschmolzenen Bleielektrode elektrolysiert wird. Letztere nimmt hierbei bis 4% Natrium auf, und diese Legierung wird dann bei Rotglut durch Einpressen von Wasserdampf nach der Gleichung



in geschmolzenes Blei, geschmolzenes Ätznatron und Wasserstoff zerlegt. Die Ausführung des Verfahrens geschieht in flachen, aus feuerfesten Steinen gebauten Mulden, auf deren Boden geschmolzenes Blei sich befindet. Nach oben hin ist der Ofen lose abgedeckt, und durch den Deckel sind eine Reihe auf und ab bewegliche Graphitanoden geführt, welche nahe bis an die Bleioberfläche reichen. Aus ihnen tritt der Strom mit der großen Dichte von 2,9 Amp/qcm aus, und die hierbei erzeugte Joulesche Wärme hält das Kochsalz im Ofen ein wenig über seiner Schmelztemperatur, ohne daß äußere Erhitzung notwendig ist. Dadurch wird auch das Ofenmaterial sehr geschont. Das entweichende Chlor wird seitlich nach unten in die Chlorkalkkammern abgesaugt, so daß also der obere lockere Abschluß des Ofens ohne Bedenken ist und nur eine starke Vermischung des Chlors mit Luft veranlaßt. Das mit Natrium beladene Blei wird

¹⁾ D. R. P. 145 749 (1902).

²⁾ Zeitschr. Elektroch. 10, 561 (1904).

³⁾ Ebenda 10, 566 (1904).

⁴⁾ F. HABER, Zeitschr. Elektroch. 9, 364 (1903); vgl. auch Elektroch. Ind. 1, 54 (1902).

dadurch, daß man in einen Seitenteil des Ofens, welcher mit dessen kommuniziert, Wasserdampf von 2,8 Atmosphären Druck einbläst, fortwährend nach diesem Ofenteil angesaugt. Hier findet die Zersetzung statt, der Dampfstrahl bricht sich an der Wölbung der Zersetzungskammer und führt die Zersetzungsprodukte in einen seitlichen Kanal, in welchem sich das Blei ungeschmolzene Ätznatron darüber ansammelt, während der Wasserstoff seitlich herausbrennt. Das Blei kann in den unteren Ofenteil zurückfließen und von hier wieder unter die Oberfläche des geschmolzenen Salzes, belädt sich von neuem mit Natrium, gelangt nach dem Zersetzungsraum und läuft so der bewegenden Wirkung des Dampfstrahles dauernd und schnell durch den Ofen, während das Ätznatron über eine Lippe der Sammelrinne ununterbrochen abfließt, in kleinen Behältern aufgesammelt, zwecks Absetzenlassens kleiner Mengen dem rohen Salz stammender Magnesia einmal umgeschmolzen wird, und dann bald Handelsware von hoher Reinheit liefert.

Hier wird also jedes Wiederabdampfen des zum Lösen des Salzes benutzten Wassers vermieden, ein erheblicher Dampfbedarf ist aber trotzdem für Bewärmen und Zersetzung des Bleinatriums auch hier vorhanden. Der Strom muß außerdem außer der zur Erzeugung von Chlor und Natrium erforderlichen Energie diejenige zur Schmelzung des Kochsalzes geben; die Badspannung ist daher verhältnismäßig hoch und beträgt 6 bis 7 Volt. Die Stromausbeute beläuft sich auf 93 %, die Stromverluste rühren von einer in geringem Maße vor sich gehenden Wiedervereinigung von Chlor und Natrium her. Eine mit 3000 Pferdestärken nach diesem Verfahren arbeitende Anlage wird seit einigen Jahren in New Falls von den Brüdern ACKER dauernd betrieben.

Besondere Schwierigkeiten hat die Durchführung des Verfahrens dadurch geboten, daß das entwickelte Chlor anfangs reichlich Salzsäure enthielt. Diese entstammt einerseits der im Salz vorhandenen Feuchtigkeit, welche teilweise solche, teils nach ihrer elektrolytischen Zerlegung: $Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons O + 2 HCl$ entsteht, andererseits aber auch dem Wasserdampf, der mit dem Chlor außen in den Ofen dringenden Luft. Durch scharfes Vortrocknen des Chlors sowie durch kräftige Luftzufuhr und dadurch vermutlich bewirkte schnellere Abkühlung der Gase hat man die Salzsäurebildung hintangehalten, muß aber doch bei der Aufarbeitung stark verdünnten Chlors besonders geeigneten H. Leclanché'schen Chlorkalkapparate benutzen.

4. Elektrolyse wässriger Bromidlösungen.

a) Theorie der Elektrolyse der Alkalibromide.¹⁾

Bei der Elektrolyse einer neutralen, nicht zu verdünnten Lösung eines Alkalibromids entsteht der oben allgemein gegebenen Theorie zufolge aus dem an der Kathode sich bildenden Alkalihydrat und dem an der Anode abgeschiedenen Brom im Elektrolyten Hypobromit. Ist schon bei der Chlor- oder Bromelektrolyse an einer Platinanode im Anfang die anodische Sauerstoffentwicklung gering, so ist sie bei dem erheblich tieferen, zur Bromabscheidung erforderlichen Anodenpotential zunächst verschwindend klein. Das von der Anode kommende freie Brom bildet in der Anodennähe freie unterbromige Säure, und diese veranlaßt sekundäre Bromatbildung, hat, wie wir oben sahen, einen hundertmal so großen Geschwindigkeitskoeffizienten als die Chloratbildung. Es kann also hier auch in neutraler Lösung in der Nähe der Anode schon bald nach Beginn der Elektrolyse das Hypobromit reichlich durch sekundäre Reaktion in Bromat übergehen können, und zwar um so schneller, je höher seine Konzentration wird.

¹⁾ H. PAULI, Zeitschr. Elektroch. 3, 474 (1897); H. KRETZSCHMAR, ebenda 10, 802

iese von der Theorie angezeigte Möglichkeit tritt nun in neutraler, langsamer Bromidlösung an einer platinieren Anode in der Tat ein, und zwar in laße, daß schließlich die Geschwindigkeit der sekundären Bromatbildung er Nachlieferung des Hypobromits erreicht, die Bromatbildung also gänzlich sekundär erfolgt. Man überzeugt sich hiervon dadurch, daß unter den nten Bedingungen Hypobromit und bald nach Beginn der Elektrolyse auch at entstehen, ohne daß eine nennenswerte Sauerstoffentwicklung stattfindet, e ja einen besonderen Bromat bildenden Anodenvorgang anzeigen könnte. zeitlichen Verlauf der Hypobromit- und Bromatbildung bei der Elektrolyse starken, neutralen Bromidlösung an platinierter Anode zeigen die ausen Kurven in nebenstehender Zeichnung (Fig. 117).

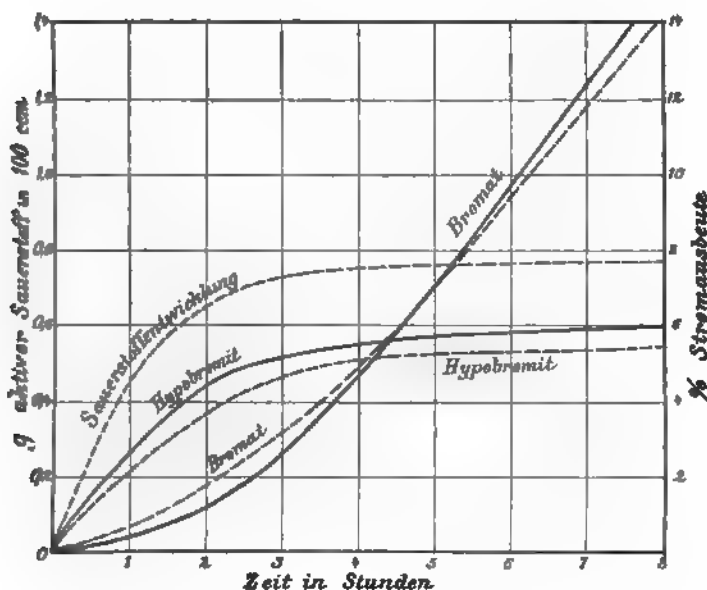


Fig. 117.

Da für die sekundäre Bromatbildung nicht, wie in neutraler Lösung an platinierter Anode für den Eintritt der anodischen Chloratbildung, eine bestimmte Konzentration des Hypohalogenits abgewartet zu werden braucht, setzt die Bromatbildung sehr bald mit der Hypobromitbildung ein und verläuft nur zunächst etwas langsamer als diese, bis sie mit Zunahme der Hypobromitkonzentration die gleiche Geschwindigkeit wie die vom Strome bewirkte Nachlieferung des Hypobromits erreicht. Ganz ähnlich gestaltet sich auch der zeitliche Verlauf der Chloratbildung in schwach saurer Lösung, also da, wo wir sekundäre Chloratbildung annehmen mußten.

Da die Geschwindigkeit der sekundären Bromatbildung mit der Temperatur zunehmen muß und auch, wie H. KRETZSCHMAR feststellte und theoretisch begründete, gleiches mit sinkender Bromidkonzentration geschieht, so sind auch diese Verhältnisse der Ausbildung höherer Hypobromitkonzentrationen ungünstig, dem langsameren Überwiegen der Bromatbildung aber günstig. Gesteigerte Stromdichte bewirkt Erhöhung der Nachlieferungsgeschwindigkeit des Hypobromits, dieses muß eine höhere Konzentration annehmen, damit seine Umwandlungsgeschwindigkeit mit jener Schritt halten kann. Diese vom Versuche bestätigten Forderungen zeigen, daß in neutraler Lösung dieselben Bedingungen die Anreicherung des

Hypobromits fördern wie die des Hypochlorits, obgleich die in beiden Fällen bestimmenden Vorgänge von verschiedener Art sind.

Es kann nun aber auch bei der Elektrolyse neutraler Bromidlösungen an der Anode etwas stärkere Sauerstoffentwicklung eintreten und zwar einerseits an platinierter Anode dann, wenn man den Elektrolyten sehr lebhaft rührt, andererseits ganz allgemein an glatter Platinanode. Stets aber hält sie sich hierbei engen Grenzen und umfaßt kaum mehr als 5 bis 7% der Stromarbeit.

Während unter den zuvor betrachteten, bei mäßiger Flüssigkeitsbewegung an platinierter Anode eintretenden Verhältnissen stets gewisse Mengen freien Broms an der Anode sichtbar bleiben, tritt dies bei sehr schneller Durchrührung des Elektrolyten nicht hervor. Dann gelangt auch Hypobromit bis an die Anode und übt hier, wie wir oben sahen (Fig. 83, S. 346), eine geringe depolarisierende Wirkung aus, indem es die Konzentration des freien Broms an der Anode vermindert und diejenige der OH' erhöht. Das zur Bromionenentladung an platinierter Anode erforderliche Anodenpotential erlaubt den Beginn der Sauerstoffentwicklung aus fast neutraler, um so mehr also auch aus ganz schwach alkalischer Lösung, und daher tritt sie ein. Da aber mit OH' auch BrO' an die Anode gelangt, können letzere Anionen auch von dem entweichenden Sauerstoff primär oxydiert werden. Je mehr aber diese Möglichkeit besteht, um so weniger Br_2 bzw. $KOBr$ kann an der Anode frei bleiben, um so geringer wird die Geschwindigkeit der sekundären Bromatbildung, und um so mehr tritt die primäre Bromatbildung in den Vordergrund. Diese erfolgt mit solcher Stromausbeute, daß jetzt die Hypobromitkonzentration unterhalb des Betrages bleibt, welcher bei überwiegend sekundärer Bromatbildung im Elektrolyten schließlich konstant wird.

Auch bei sehr kleiner OH' -Konzentration kann die Sauerstoffentwicklung an einer glatten Platinanode eintreten, da deren Potential, wie Fig. 83 zeigte, auch bei der Bromidelektrolyse verhältnismäßig hoch liegt. Da aber mit zunehmender Hypobromitkonzentration die OH' -Konzentration im ganzen Elektrolyten steigt, muß sie auch an der Anode größer werden, infolgedessen steigt am glatten Platin die anodische Sauerstoffentwicklung mit der Hypobromitkonzentration an und wird mit ihr konstant, wie es die auf glattes Platin bezüglichen, gestrichelten Kurven in Fig. 117 dartun. Einer gesteigerten OH' -Konzentration muß auch eine höhere BrO' -Konzentration an der Anode entsprechen; es kann daher jetzt, aber wohl nur in kleinem Maße, auch BrO' primär oxydiert werden, so daß die Hypobromitkonzentration nicht ganz so weit ansteigt wie an platinierter Anode, wenn an solcher keine wesentliche Sauerstoffentwicklung stattfindet.

Zum Unterschied von der elektrolytischen Entstehung des Chlorats in neutraler Lösung ist aber hervorzuheben, daß die Sauerstoffentwicklung für die Bromatbildung nicht notwendig ist. Gesteigerte Temperatur, welche ja die alsbald mit der Bromentladung einsetzende sekundäre Bromatbildung stark beschleunigt, erlaubt z. B. bei 50° im neutralen Elektrolyten eine nur so geringfügige Hypobromitkonzentration, daß die Sauerstoffentwicklung auch an glatter Anode nicht 1% der Stromarbeit übersteigt; hier also entsteht das Bromat wieder so gut wie ausschließlich sekundär.

Der außerordentlichen Schnelligkeit, mit welcher sich die Bromatbildung rein chemisch schon bei ganz schwacher Ansäuerung einer Hypobromidlösung vollzieht, entspricht es, daß schon eine sehr kleine Wasserstoffionenkonzentration in einer stromdurchflossenen Bromidlösung die Konzentration des Hypobromits auch bei gewöhnlicher Temperatur so niedrig hält, daß an glatter Anode kaum mehr Sauerstoff auftritt, und die Bromatbildung mit etwa 99% Stromausbeute verläuft. Es genügt hierzu, daß man den bei der Bromidelektrolyse behufs Vermeidung der Reduktion unerläßlichen Chromatzusatz dem Elektrolyten in Gestalt von 0,2 g Kaliumbichromat auf 100 ccm erteilt.

Eine etwas stärkere alkalische Bromidlösung gibt im Anfange der Elektrolyse stets zur Sauerstoffentwicklung Veranlassung. Diese kann aus $\frac{1}{2}$ -n-alkalischer

mg am glatten Platin bei $-0,86$ Volt, am platinieren bei $-0,66$ Volt innen, während das Potential $Br_2/3n-KBr$, mit Br_2 gesättigt, bei $-1,10$ Volt t. Die bei der Sauerstoffentwicklung stets eintretende starke Steigerung des ϕ potentials und die depolarisierende Wirkung von OH' auf die Bromladung bringen es aber zuwege, daß diese auch in alkalischer Lösung alsbald zu Beginn der Elektrolyse einsetzt. Da das dabei abgeschiedene Brom aber Br' an der Anode verbraucht, muß der Umfang der Bromentladung noch zusammen, der der Hydroxylentladung aber zurücktreten. Es kommt nun sehr an Alkalikonzentration, Stromdichte und die Geschwindigkeit, mit welcher der der Anode veränderte Elektrolyt von hier wieder fortgeführt wird, wie der Verlauf der Elektrolyse sich gestaltet.

Sorgt man in etwa $\frac{1}{10}$ - n -alkalischer Lösung für energisches Durchrühren des Elektrolyten, so werden an der Anode freies Brom und unterbromige Säure in so geringen Mengen bestehen, daß eine nennenswerte sekundäre Bromatbildung nicht eintritt. Dagegen gelangen BrO' an der Anode zur primären Oxydation. Diese aber verläuft auch in etwas stärkerer Hypobromitlösung nicht mit solcher Geschwindigkeit, daß alles an der Anode auftretende Hypobromit sofort auch oxydiert werden müßte. Dieses kann sich im Elektrolyten anreichern, bis hier seine Konzentration so groß wird, daß an der Anode so viel Hypobromit oxydiert wie neu gebildet wird. Bis dies erreicht ist, steigt der anodische Sauerstoffverbrauch, es nimmt also jetzt die Sauerstoffentwicklung bei zunehmender Hypobromitkonzentration ab. Die letztere aber kann sich durchaus nicht auf so kleinen Werten verharren wie die Hypochloritkonzentration bei der Elektrolyse alkalischer Chloridlösungen. Der vollkommenen Verschiedenheit der Anodenvorgänge, welche in beiden Fällen die Halogenatbildung herbeiführen, entspricht es ferner, daß der Einfluß der Temperatur und der Stromdichte auf die primäre Bromatbildung gerade der entgegengesetzte wie auf die Chloratbildung in alkalischer Lösung (vgl. S. 367—369) ist, d. h. mit gesteigerter Temperatur bzw. mit abnehmender Stromdichte wird die erreichbare Konzentration des Hypobromits auch in alkalischer Lösung kleiner, weil beide Umstände die primäre Oxydation einer Hypobromitmenge fördern.

Das Gegenstück zu dem eben erörterten Falle der Bromidelektrolyse in alkalischer Lösung tritt ein, wenn die Alkalität der Lösung geringer, z. B. 0,3-normal, die Stromdichte hoch ist, und die Bedingungen für rasche Erneuerung der anodisch veränderten Lösung ungünstig sind. Letzteres ist z. B. bei mäßiger Bewegung der Elektrolyten und bei Benutzung einer platinieren Anode der Fall; das diese bedeckende Platinmohr kann leicht durch seine schwammige Beschaffenheit abgeschiedenes Brom in freiem Zustande enthalten, trotz alkalischer Reaktion der umgebenden Lösung. Dann kann an der Anode die OH' -Konzentration so klein werden und bleiben, daß dauernde nennenswerte Sauerstoffentwicklung nicht stattfindet, und nur die an der Anode neben Br_2 vorhandene HOB ankommendes Hypobromit sekundär in Bromat verwandelt. Da aber in

alkalischem Elektrolyten das Verhältnis $\frac{HOBr}{BrO'}$ nahe an der Anode kleiner sein

muß als unter gleichen Bedingungen in neutraler Lösung, so muß dort die Bromatbildung langsamer verlaufen als hier, d. h. die Hypobromitkonzentration muß unter den gedachten Bedingungen höher steigen als in neutraler Lösung. Auch dies entspricht den tatsächlich beobachteten Verhältnissen und zeigt wieder den großen Unterschied zwischen dem Verlauf der Bromid- und Chloridelektrolyse in alkalischer Lösung, in welcher bei der letzteren mit zunehmender Alkalität stets die Hypochloritkonzentration abnimmt.

Zwischen beiden Grenzfällen sind nun bei der Elektrolyse alkalischer Bromidlösungen je nach den Versuchsbedingungen die mannigfachsten Erscheinungen

möglich und auch in dem von der Theorie angezeigten Sinne beobachtet. Stets aber führt das Zusammenwirken von sekundärer und primärer Brombildung dahin, daß es bei der Elektrolyse alkalischer Bromidlösungen zu einer sehr erheblichen Sauerstoffentwicklung nicht kommt, und diese den Betrag 10% der Stromarbeit kaum überschreitet, die elektrolytische Bromatdarstellung stets mit sehr guter Stromausbeute möglich ist. Hypobromit kann elektrolytisch in etwa äquivalenter Konzentration hergestellt werden wie Hypochlorit, aber schlechterer Stromausbeute als dieses, da stets die Bromatbildung sehr bald am Beginn der Elektrolyse in beträchtlichem Umfange einsetzt.

b) Technische Anwendungen der Elektrolyse von Bromidlösungen

α) Darstellung von Bromaten. Eine technische Anwendung findet die Elektrolyse der Alkalibromidlösungen für die Herstellung der als Bromüberträger oder zu sonstigen Oxydationen benutzbaren bromsauren Alkalisalze, deren Gewinnung auf diesem Wege eine außerordentlich einfache ist. Nach den vorausgehenden theoretischen Erörterungen wird man dabei von der Elektrolyse alkalischer Bromidlösungen absehen, da hier durch Sauerstoffentwicklung Stromverluste eintreten; das gleiche tritt, wenn man nicht bei höherer Temperatur arbeitet, auch in neutraler Lösung an glatten Platinanoden ein. Da die Benutzung platinierter Anoden — unter anderen Umständen abgesehen — sich deshalb hier verbietet, weil auskristallisierende Bromate sich zunächst auf und in der Platinierung festsetzen und dadurch erhebliche Störungen veranlassen, so tut man gut, zur elektrolytischen Bromatgewinnung eine durch etwas Bichromat ganz schwach saure, nicht zu schwache Bromidlösung zu verwenden. Als Anodenmaterial kommt hier glattes Platin in Betracht, vielleicht auch das geschmolzene Eisenoxyduloxyd. Weil bei Benutzung des genannten Elektrolyten anodisch kaum Sauerstoff auftritt, könnte man auch an die Anwendung von Kohleanoden denken. Da aber zumal bei Kaliumbromat ziemlich schwer löslich ist und leicht an und in der Kohle auskristallisiert, dabei aber die Anode zerbröckeln, ja ganz zersprengen kann, dürfte sich die Anwendung von Kohleanoden hier kaum empfehlen. Als Kathodenmaterial besitzt hier die Kohle dieselben Vorzüge wie für die Chloratherstellung. Arbeitet man mit einer glatten Platinanode, so gelingt bei Stromdichten zwischen 0,4 bis 0,15 Amp/qcm die elektrolytische Bromatdarstellung aus dem gegebenen Elektrolyten mit nahezu der theoretischen Stromausbeute.

β) Gewinnung von Brom. Auch für die technische Gewinnung des freien Broms spielt dem Anschein nach die Elektrolyse eine beträchtliche Rolle. Für die Darstellung dieses Elementes kommt wesentlich die Endladung in Frage, welche von der Gewinnung der Kalisalze abfließt, in Frage. Diese enthält neben viel Chlormagnesium (30 bis 32%), einige Prozente an Magnesiumsulfat, Kalium- und Natriumchlorid, und 0,2 bis 0,3% Brom als Bromid. Früher geschah die Abscheidung des Broms aus solchen Lösungen allgemein durch Einleiten von Chlor: $Cl_2 + 2 Br' \rightarrow Br_2 + 2 Cl'$, wobei leicht eine Entstehung von etwas Chlorbrom eintritt. Diese chemische Entbromung beruht darauf, daß das Chlor ein erheblich höheres Potential besitzt als das Brom. Deshalb muß dieses auch durch Elektrolyse vor dem Chlor abgeschieden werden. Es kann daher der Strom bei guter Bewegung des Elektrolyten diesen an der Anode, zumal bei geringer Stromdichte, praktisch fast völlig entbromen, ehe er die Chlorentladung beginnt. Damit nun aber auf ein gegebenes Lösungsvolumen keine größere Strommenge kommt, als zur Abscheidung seines kleinen Bromgehalts erforderlich ist, muß der Elektrolyt einen von bestimmter Stromstärke durchflossenen Apparat mit einer dieser letzteren entsprechenden Geschwindigkeit durchströmen.

¹⁾ H. KRETZSCHMAR, a. a. O.

esse im Verhältnis zur Strommenge zu klein, so kann wohl auch hier Chlor entstehen.

Eine hierfür dienende Anordnung ist von A. WÜNSCHE¹⁾ durchgearbeitet auf den KONSOLIDIERTEN ALKALIWERKEN in Westeregeln von 1894 an eine halbe von Jahren in Betrieb gewesen. Die aus Zement hergestellten rechteckigen Bäder (50×60 cm bei 32 cm Tiefe) sind abgedeckt, und in dem Deckel mehrere breite und parallele Rinnen eingeschnitten, welche jede eine Anodenöffnung tragen. In diese sind zylindrische Tonzellen mit ihrem oberen Ende dicht eingegossen und hängen bis fast auf den Boden des Bades herab. In diesen Tonzellen befinden sich die Kathoden. Außerhalb der Tonzellen und zwischen ihnen senkrecht angeordnet, sind als Anoden eine Anzahl Kohlenstäbe ins Innere des Bades eingeführt, während ihr oberer Teil zwischen den Kathodenzellen tragenden Rinnen aus dem Deckel herausragt und in diesen mit Zement eingekittet ist.

Der Elektrolyt fließt nun, und zwar etwa 80° heiß, durch den Anodenraum: er wird das Brom abgeschieden, bleibt in der Flüssigkeit gelöst und wird später durch Dampfdestillation entzogen, nachdem sie aus dem Anodenraum in einen Kolonnenapparat übergeführt ist. Die entbromte Lauge wird auf die Rinnen des Elektrolysiergefäß abschließenden Deckels geleitet, durchströmt alle Kathodenzellen und läuft dann ab, wobei noch ihre Wärme zur Anheizung frischer, im Gegenstrom entgegengeführter Lauge ausgenutzt wird.

In den Kathodenzellen scheidet sich Wasserstoff ab, und entsteht Magnesia. Sobald diese sich auf der Kathode niederschlagen, so erhielte diese sehr bald eine schlecht leitende Überzüge dieses Oxyds. Da aber die sich bildende Menge Magnesia nur dem abgeschiedenen Brom entspricht, also klein ist im Vergleich zum Chlormagnesiumgehalt des Elektrolyten, so kann sie sich in diesem nicht anfallen, falls die Kathoden energisch von der Lauge gespült werden. Hierin besteht eine große Schwierigkeit des Verfahrens, und die Einrichtung der Kathoden muß so getroffen sein, daß an ihnen geringe Stromdichte herrscht und der Elektrolyt rasch vorbeiströmt. Man hat deshalb anfangs als Kathoden Kohlenstäbe benutzt und den Elektrolyten an ihnen herab und dann in ihnen wieder auf und zur nächsten Zelle strömen lassen. Als zweckmäßiger aber hat es sich herausgestellt, die Tonzellen durch eine Scheidewand aus Holz zu teilen, welche den Elektrolyten zwingt, an einer senkrecht eingeführten Kupferkathode entlang zunächst abwärts und dann (wohl an einer zweiten Kathode hin) wieder aufwärts in die Tonzelle zu durchströmen. Trotzdem muß ein Bad von Zeit zu Zeit abgelassen und mit Salzsäure entfernt werden.

Jedes der 40 bis 45 Bäder, welche in der hier beschriebenen Anlage hintereinander geschaltet waren, arbeitete mit 150 Ampere und 3,4 Volt, während je 1 cbm Lauge in 24 Stunden den Anoden- und den Kathodenraum durchströmten. Die Stromdichte war, wie es die Natur des Verfahrens bedingt, an beiden Elektroden nur klein, 0,0115 Amp/qcm. Die Stromausbeute an rektifiziertem, wasserfreiem Brom beträgt 68 bis 70 %, so daß die ganze Anlage in 24 Stunden 300 kg Brom aus 160 bis 180 cbm Abfalllauge erzeugen konnte. Ein großer Mangel des Apparates dürfte in der Benutzung der Tonzellen bestanden haben, welche der heißen Chlormagnesiumlauge kaum auf die Dauer standhalten können.

Eine andere Einrichtung ist diejenige von H. KOSSUTH²⁾, welche z. B. in einer Salpetermineral-Fabrik in Betrieb gesetzt ist. Der Apparat ist ein langgestrecktes, aus Blechplatten oder Zement hergestelltes Bad, in welchem eine Anzahl Kohlenstäbe als Mittelleiter angeordnet sind, und zwar so, daß sie auf dem Boden des

¹⁾ Jahrbuch f. Elektroch. 7, 347 (1899).

²⁾ D. R. P. 103644 (1897); Zeitschr. Elektroch. 6, 240 (1899).

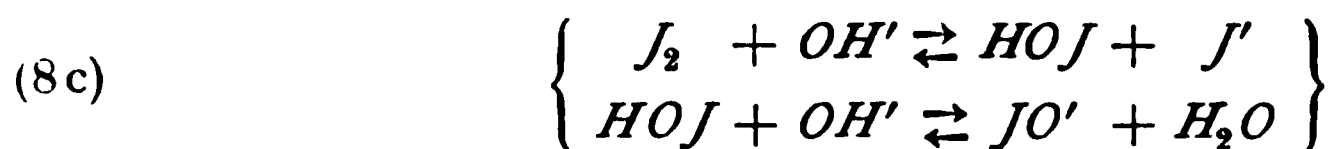
Bades aufstehen und über die Oberfläche des Elektrolyten herausragen, wie sie abwechselnd an eine Seite des Bades sich anlehnen und auf der anderen Spielraum von einigen Zentimetern freilassen, ähnlich wie es in einem älteren KELLNER zur Herstellung von Bleichlauge angegebenen Apparate (S. 379) der Fall war. Der etwa 60° warme Elektrolyt durchfließt mit großer Schnelligkeit Zickzack um die Elektroden herum das Bad. Hierbei wird an der Anode Brom abgeschieden, an der Kathode entsteht Magnesia, welche in erheblichem Maße sich abscheidet, und an die Oberfläche des Elektrolyten steigt, andererseits auch Magnesiumoxychlorid in der Lösung bildet. Die ungelöste Magnesia reagiert nicht merklich mit dem Brom, wird aber vor der Destillation der Lösung durch Absitzenlassen aus ihr entfernt. Inwiefern das Oxychlorid zur Brombildung Anlaß geben kann, ist eine noch offene Frage. Es scheint jedoch, daß eine weitgehende Entbromung der Lösung auch bei diesem Apparat erzielt wird, allerdings nur mit sehr erheblichen Stromverlusten. Diese dürfte erster Linie durch die zwischen den einzelnen Elektroden eintretenden Kurzschlüsse, dann aber auch dadurch veranlaßt sein, daß gelöstes Brom an der Kathode wieder zu Bromion reduziert wird. Die Stromausbeute wird daher nur ausnahmsweise den in der Patentschrift genannten Betrag von 50% erreichen. Es ist aber möglich, daß dieser Mangel gegenüber der Einfachheit und Leichtigkeit des Apparates sich nicht zu stark fühlbar macht.

In theoretischer wie technischer Hinsicht verdient die elektrolytische Darstellung aus den Abfalllaugen der Kaliindustrie noch weitere Bearbeitung.

5. Elektrolyse wässriger Lösungen der Alkalijodide.¹⁾

Von den Halogenen hat das Jod das niedrigste Potential, es ist daher besonders leicht an der Anode abscheidbar. Da hierbei auch am glatten Kathodenkeinerlei nennenswerter Potentialanstieg eintritt, so besteht, sofern nicht stark verdünnte Jodidlösungen an der Anode zur Elektrolyse gelangen, hierin in alkalischer Lösung nicht die Möglichkeit der anodischen Sauerstoffentwicklung.

Bei der Elektrolyse einer neutralen Jodkaliumlösung verbleibt stets Jod im Elektrolyten, da, wie wir oben gesehen haben, äquivalente Mengen Jod und Alkali zu den Gleichgewichten



sich umsetzen, in denen reichliche Mengen Jod und freies Alkali noch nebeneinander bestehen bleiben. Die daneben vorhandene unterjodige Säure führt aber Hypojodit mit außerordentlicher Geschwindigkeit sekundär in Jodat über. Das Produkt der Elektrolyse ist also sehr bald nach deren Beginn allein dieses während Jod neben stets nachweisbaren sehr kleinen Mengen unterjodiger Verbindungen in konstanter Konzentration im Elektrolyten bleibt.

Fügt man diesem wachsende Mengen Alkali zu, so verschiebt man die Gleichgewichte zugunsten des Hypojodits und verlangsamt zugleich die Jodatbildung, da das Verhältnis $\frac{HOJ}{JO'}$ immer kleiner wird. Wie schon oben (S. 35) erwähnt wurde, ist die Geschwindigkeit der chemischen Jodatbildung so groß, daß auch in alkalischer Lösung das Hypojodit höchst unbeständig ist. Dasselbe gilt daher auch bei der Elektrolyse in alkalischer Lösung keines besonderen anodischen Vorganges, der es in Jodat verwandelt, sondern geht auch hier von Hypojodit sekundär, in dieses über. Da aber das Hypojodit in alkalischer Lösung stets

¹⁾ F. FOERSTER und K. GYR, Zeitschr. Elektroch. 9, 215 (1903).

Zeit braucht, um sich in Jodat zu verwandeln, so kann man dasselbe sorgfältiger Analyse des Elektrolyten als erstes Produkt der Elektrolyse an, und auch hier wieder finden, daß bei fortgesetzter Elektrolyse die Iodkonzentration immer langsamer zunimmt und schließlich konstant wird, das anfänglich kaum wahrnehmbare Jodat immer reichlicher entsteht

ließlich allein eine Konzentration vermehrt. Dies ergibt durch die in Fig. 118; gezogenen Kurven sich auf -1° und $0,5^{\circ}$ an einer lebhaften Winkeldrahtnetzle in $2-n-KOH$, $-KJ$ -Lösung. Die Elektrolyse größer die Indigotität der Jodatbildung in Elektrolyten geringer also Alkalität oder seine Temperatur, um so ist die Konzentration, bis zu welcher Hypojodit die punktierten

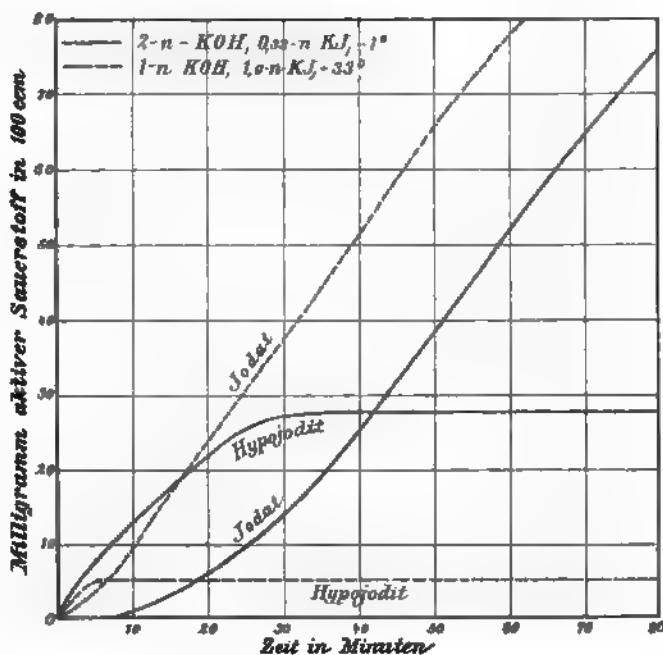


Fig. 118.

ven in Fig. 118 beziehen sich z. B. auf eine 33° warme $1-n-KOH$, $-KJ$ -Lösung, während im übrigen die auch für die ausgezogenen Kurven Bedingungen vorhanden waren. Die Jodatbildung bei der Elektrolyse kaliumlösungen erfolgt also unter allen Umständen sekundär.

ht man nur die wesentlichen Vorgänge bei der elektrolytischen Ent- der Halogenate in Betracht, so gelangt man zu folgender vergleichenden enstellung:

	in schwach saurer Lösung	in neutraler Lösung	in stärker alkalischer Lösung
t	sekundär	durch anodische Entladung von ClO'	
t		sekundär	durch anodische Oxydation von BrO'
		sekundär	

Maße, wie mit steigendem Atomgewicht der Halogene die Geschwindigkeit chemischen Halogenatbildung wächst, überwiegt diese auch immer mehr elektrolytischen Entstehung der Halogenate. Auch die Tatsache, daß Oxydation beim Hypobromit, nicht aber beim Hypochlorit, stark hervortritt in Parallele damit, daß jenes mit viel größerer Schnelligkeit als in seiner eigenen Säure oxydiert wird.

die Darstellung jodsaurer Salze ist die Elektrolyse von Jodkalium- der einfachste und ausgiebigste Weg. Da bei Benutzung neutraler Jod-

kaliumlösungen leicht freies Jod auf der Anode sich abscheidet oder in d kristallisierende Jodat gelangt, so elektrolysiert man zweckmäßiger alkalische lösungen, z. B. eine solche mit 15 bis 25 g KJ und 0,2 g K_2CrO_4 in 10 welche durch freies Alkali etwa 0,5-normal ist. Als Anode benutzt m möglichst glattes Platinblech und arbeitet mit nicht zu hoher Stromdicht 0,01 Amp/qcm, so lange bis eintretende Sauerstoffentwicklung unter starker rung der Klemmenspannung die Stromausbeute unter die theoretische her Es scheidet sich dabei, sei es, daß man Kalium- oder Natriumjodid ele siert, das schwer lösliche Jodat reichlich ab, und der Elektrolyt kann na gänzung seines fast völlig aufgebrauchten Jodidgehaltes zu einer weiteren Op dienen. Ist die Stromdichte zu hoch oder die Anode zu rauh, so überzi sich mit einem dichten Diaphragma von Jodat, hinter welchem nur eine se dünnte Jodidlösung unter reichlicher Sauerstoffentwicklung und starkem Spar verbrauch zur Elektrolyse gelangt.

6. Quantitative Trennung und Bestimmung der Halogene durch Elektrolyse.

Angesichts der großen Unterschiede, welche die Halogenpotentiale einander zeigen, liegt der Gedanke nahe, das so schwierige Problem der tativen Trennung ihrer Ionen auf dem Wege der Elektroanalyse mittels abge Anodenpotentials zu versuchen. Beruhen doch auch die mancherlei zur d Trennung der Halogene angegebenen Arbeitsweisen darauf, daß man Oxyd mittel von abgestuftem Oxydationspotential auf die Halogenionen einwirken Bedenkt man aber, daß das Oxydationspotential eines Oxydationsmittels in lauf seiner Wirksamkeit abnehmen muß, man aber eher eines steigenden Pot bedarf, um auch die letzten Mengen eines Halogenions zum Halogen z dieren, und wie stark Oxydationspotentiale durch Konzentrationsveränderung einflußt werden, so erkennt man, wie unsicher leicht solche Methoden geg stark wechselnden Anforderungen sein können, und daß es günstiger wäre, Anwendung genau regulierbarer Anodenpotentiale die Trennung der ei Halogene zu vollziehen. Allerdings stehen auch der Durchführung diese gabe mancherlei so beträchtliche Schwierigkeiten im Wege, daß die Lösu Problems bisher nur teilweise gelungen ist.

Für die Zersetzungsspannungen $1/1$ -normaler Halogenwasserstoffsäure folgende Werte gefunden²⁾:

$$1/1-n-HCl \quad 1,31 \text{ Volt}$$

$$1/1-n-HBr \quad 0,94 \text{ Volt}$$

$$1/1-n-HJ \quad 0,52 \text{ Volt.}$$

Daß diese Werte niedriger liegen als die auf die Normalwasserstoffelektro zogenen Halogenpotentiale (S. 341, vgl. auch S. 343) darf nicht überrasch diese sich ja auf den Zustand der Sättigung der Lösung mit Halogen be der erste geringe Stromdurchgang durch eine Halogenidlösung aber die l um die Anode mit dem freien Halogen gewiß noch nicht sättigen wird.

In Anbetracht der Werte der Zersetzungsspannungen sollte der Stron aus einer sauren, durch H^+ $1/1$ -normalen Jodidlösung alles Jod und merkliche Spur Brom abscheiden, solange seine Spannung etwa 0,93 Volt

¹⁾ F. A. GOOCH, Ber. d. d. chem. Ges. Ref. 23, 436, 703 (1890); P. JANNASCH, K. ASCHOFF, Zeitschr. anorg. Ch. 1, 144 (1892); 5, 8 (1893); P. JANNASCH und E. 15, 66 (1897); F. W. KÜSTER, Chem. Centralbl. 1898, 2, 311; H. DITZ und B. M. MARG, Chem. Ztg. 28, 271 (1904).

²⁾ M. LE BLANC, Zeitschr. phys. Ch. 8, 299; 12, 333; E. BOSE, Zeitschr. Elektroch. (1898); W. NERNST, Theoret. Ch. 4. Aufl. 712.

schritte, und dann, nachdem er dies vollzogen, alles Brom ohne jede merkliche Spur Chlor in Freiheit setzen, wenn man eine Spannung von höchstens etwa 1 Volt an die Elektroden anlegt. Ganz abgesehen davon, daß hierbei die Möglichkeit der Entstehung von Bromjod bzw. Chlorbrom ganz außer Betracht kommen, also die Angelegenheit vielleicht auch theoretisch weniger einfach ist, was auf den ersten Blick scheinen möchte, so stellt sich der praktischen Ausführung des Verfahrens der Umstand in den Weg, daß das im Elektrolyten gelöste, in Freiheit gesetzte Halogen an der Kathode wieder zu seinem Element reduziert wird, also schließlich ein stationärer Zustand eintritt, in welchem an der Anode abgeschiedene Halogen an der Kathode wieder ionisiert. Bei der rein chemischen Trennung der Halogene durch verschiedene Reaktionsmittel tritt diese Störung nicht ein; in saurer Lösung gebührt daher dem Verfahren der Vorzug.

Man hat auch versucht, die Elektrolyse so durchzuführen, daß die Halogene der Anode gebunden werden. Das einfachste Mittel hierfür ist die Benutzung einer Silberanode, am besten eines Silberdrahtnetzes¹⁾. An einer solchen wird das Halogenion nicht entladen, sondern es wird durch die von der Anode in den Elektrolyten übergehenden Silberionen gefällt. Die dabei niedergeschlagenen Silberhalogenide haften so fest auf dem Silber, daß sie ohne weiteres durch die Verrückung der Anode ermittelt werden können. Das zur quantitativen Abscheidung eines Halogens aus einer Halogenidlösung nach diesem Verfahren erforderliche Potential findet man aus der in der angewandten Halogenidlösung gegebenen Konzentration der Silberionen. Das Potential des Silbers für die Ionenkonzentration 1 beträgt $-0,77$ Volt. Es ist also, indem wir den osmotischen Druck der Silberionen in ihrer 1-normalen Lösung gleich 1 setzen,

$$\varepsilon_A = 0,058 \log \frac{P}{1} = -0,77 \text{ Volt} ,$$

es (S. 103) folgt, daß für die Konzentration c_{Ag^+} der Silberionen das Potential des Silbers

$$\varepsilon_A = (-0,77 - 0,058 \log c_{Ag^+}) \text{ Volt}$$

nehmen wir die Konzentration des Jodidjods in den zu analysierenden Lösungen $= c_{J'}$ an, und sei dieselbe gering genug, daß die elektrolytische Reduktion des Jodids als eine vollständige angenommen werden darf, so muß $c_{J'}$ gleich dem Löslichkeitsprodukt L des Jodsilbers sein (S. 57)

$$c_{Ag^+} \times c_{J'} = L .$$

Die Löslichkeit von Jodsilber in Wasser beträgt nach Leitfähigkeitsmessungen $1,5 \cdot 10^{-8}$ Mol AgJ in 1 Liter²⁾, das Produkt $c_{Ag^+} \times c_{J'}$ in dieser Lösung

$$c_{Ag^+} \times c_{J'} = L = (1,5 \cdot 10^{-8})^2 .$$

Demnach ergibt sich für das fragliche Potential

$$\varepsilon_A = -0,77 - 0,058 \log \frac{(1,5 \cdot 10^{-8})^2}{c_{J'}} .$$

Bei nun die angewandte Jodidlösung 0,03-normal gewesen, und sollte das Jod auf 0,1 % seiner Menge genau gefunden werden, so ergibt sich, daß das Potential hierbei mindestens:

$$\varepsilon_A = -0,77 + 0,82 = +0,05 \text{ Volt im Anfang, und}$$

$$-0,77 + 0,64 = -0,13 \text{ Volt am Schlusse der}$$

Elektrolyse betragen muß. Ähnlich ergibt sich aus den Löslichkeiten von Brom-

¹⁾ G. VORTMANN, Monatshefte f. Chemie 15, 280 (1894).
²⁾ F. KOHLRAUSCH, Zeitschr. phys. Ch., 50, 355 (1905).

silber ($= 4,5 \cdot 10^{-7}$ Mol im Liter) und von Chlorsilber ($= 1,06 \cdot 10^{-5}$ M Liter), daß die Elektrolyse einer 0,03-normalen Lösung eines Bromids Chlorids an einer Silberanode bei Potentialen, welche nicht positiver als Volt bzw. $-0,28$ Volt sind, beginnen kann. Man sieht, die Potentiale hier einander sehr nahe, und es ist z. B. die genaue Bestimmung kleiner M von Jod neben viel Brom nicht durchführbar, während etwa gleiche Menge selben sich nach diesem Verfahren, wenn auch nur angenähert, trennen la Praktisch würde man dabei so verfahren, daß man bestimmte Badspan anwendet. Deren Betrag ergibt sich aus dem zulässigen Grenzwerte des A potentials und aus dem durch die Wasserstoffionenkonzentration der Lösu gegebenen Kathodenpotential. Letzteres hält man natürlich konstant, inder eine bleibende Ansäuerung des Elektrolyten aufrecht erhält, eine plat Kathode anwendet und die depolarisierende Wirkung des Luftsauerstoffs Arbeiten in einer Wasserstoffatmosphäre ausschließt.

Günstiger als in saurer Lösung liegen, wie man vermuten möchte, elektrolytische Trennung der Halogene die Bedingungen in neutraler ode lischer Lösung. Nimmt man an, daß an der Kathode einer neutralen halogenidlösung während der Elektrolyse $1/1$ -normale Alkalilauge vorhand so ergeben sich die für $1/1$ -normale Alkalihalogenidlösungen erforderliche setzungsspannungen aus denen der Halogenwasserstoffsäuren durch Additi Kette $H_2/1/1$ - n -Säure/ $1/1$ - n -Alkali/ $H_2 = 0,82$ Volt; es ergibt sich dann für n Lösungen die Zersetzungsspannung

der Alkalichloride $= 2,13$ Volt,

der Alkalibromide $= 1,75$ Volt,

der Alkalijodide $= 1,34$ Volt.

Die hier hervortretenden, beträchtlichen Unterschiede in der Abscheid der Halogene können nun aber für ihre Trennung nur teilweise nutzbar g werden. Man muß nämlich, um spurenweiser Verflüchtigung der Halogene beugen, in schwach alkalischer Lösung arbeiten, und schwach alkalisch w Elektrolyt auch durch die anfangs stets eintretende Bildung der Hypohalogeni beim Arbeiten mit begrenztem Elektrodenpotential stets nur kleine Strom auftreten, wird auch eine kleine Alkalität der Lösung sich an der Anode machen. Etwas reichlicher vorhandene OH' aber wirken, wie wir auch schon sahen, depolarisierend auf die Halogenentladung. Erfolgt diese bei wart von Alkali, so entsteht an der Anode stets Hypohalogenit. Dieses ü seinerseits ein Oxydationspotential aus. Liegt dieses für Spuren des halogenits noch ein wenig positiver als das von außen angelegte Anodenpo so wird der Strom bei diesem so lange Hypohalogenit liefern, bis das Anw von dessen Konzentration veranlaßt, daß sein Oxydationspotential das A potential erreicht. Dann sollte der Stromdurchgang aufhören. Jedoch i stets Hypohalogenit von selbst in Halogenat übergeht, wird es auch jet Strome nachgebildet werden durch Halogenentladung. Bei einem erheblich dem eben gedachten liegenden Anodenpotential wird das gleiche Halog so weit entladen, daß eine sehr geringe Hypohalogenitkonzentration entstel diese nur äußerst langsam von selbst verschwindet, wird jetzt das ge Halogen praktisch nicht mehr entladen. Je tiefer nun das Oxydationspo einer z. B. 0,1-normalen, alkalischen Hypohalogenitlösung unter dem H potential liegt, bei um so tiefer unter dem letzteren liegenden Anode tialen kann in alkalischer Lösung das betreffende Halogen noch vom abgeschieden werden. Wir sahen nun oben, daß es sehr verschiedene K trationen sind, in denen freie Halogene gegenüber ihren Hypohalogenitlö

¹⁾ H. SPECKETER, Zeitschr. Elektroch. 4, 542 (1898).

sein können; es muß also der Abstand der Halogenpotentiale von den auf äquivalente Konzentrationen bezogen zu denkenden Potentialen der Hypohalogenite ein sehr verschiedener und zwar beim Chlor am größten, beim Jod am kleinsten sein.

Dieser Abstand aber bestimmt die depolarisierende Wirkung einer bestimmten OH' -Konzentration auf die Halogenentladung nicht allein. Es spricht sich auch die Geschwindigkeit mit, mit der das Hypohalogenit im Elektrolyten zerfällt. Diese ist in alkalischer Lösung für Hypochlorit und Hypobromit fast gleich gering; beide Salze sind dann etwa gleich beständig. Daraus folgt, daß eine gewisse Alkalität der Lösung die Chlorentladung viel stärker erleichtert als die Bromentladung. Im ersteren Falle ist in $1/1$ - π -alkalischer Lösung die Depolarisation so stark, daß (vgl. S. 367) beim Anodenpotential $-0,93$ bis $-0,99$ Volt schon nachweisbare Hypochloritbildung eintritt, also bei einem sogar noch unter dem Brompotential liegenden Werte des Anodenpotentials. Infolgedessen ist die genaue Trennung von Brom und Chlor auch in schwach alkalischer Lösung bei einem zwischen dem Brom und dem Chlorpotential liegenden Anodenpotential nicht möglich.

Wohl aber gelingt in der Lösung ihrer Alkalisalze durch Elektrolyse mit großer Genauigkeit die Trennung des Jods vom Brom und Chlor, wie E. MÜLLER¹⁾ festgestellt hat. Man benutzt eine plattinierte Anode und eine aus Platindraht bestehende Kathode, fügt dem $0,01$ bis $0,1$ - π -alkalisch gemachten Elektrolyten zur Vermeidung der Reduktion des Jodats auf 100 ccm 1 bis 2 Zentigramm Kaliumpermanganat zu und elektrolysiert mit einer Spannung von $1,6$ Volt 20 bis 24 Stunden lang. Dann ist auch bei Gegenwart von Bromid in $1/1$ -normaler Konzentration bei Sättigung der Lösung mit Chlorid alles Jodid in Jodat verwandelt, ohne daß von einem der anderen Halogene eine Sauerstoffverbindung entstanden ist. Bei oxydimetrischer Bestimmung des Jodats, bei welcher die Menge des zugesetzten Chromats in Rücksicht zu ziehen ist, gibt auf jedes vorhanden gebliebene Äquivalent Jodidjod 6 Äquivalente Jodatsauerstoff. Die letzten Jodmengen werden immer schon unter beginnender Sauerstoffentwicklung abgeschieden. Da das Potential einer plattinierten Anode erhöht, ist diese vor jeder neuen Benutzung zu solchen Analysen kurze Zeit kathodisch zu polarisieren. Vielleicht sind die besonders starken Potentialverschiebungen, welche die Sauerstoffentwicklung an glatten Platinanoden veranlaßt, die Ursache, daß die Bestimmung an diesen nicht gelingt.

Sekundäre Vorgänge bei der Elektrolyse von Halogenverbindungen; Darstellung von Jodoform und Bromoform usf.

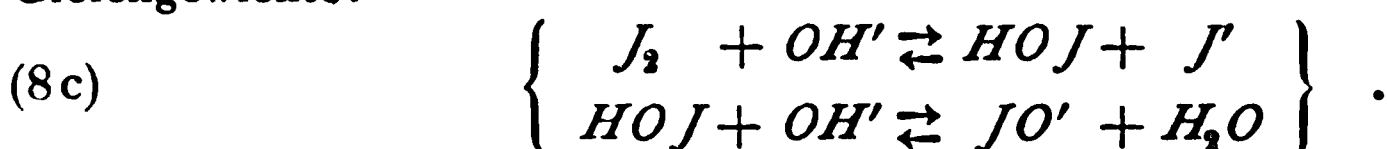
Die so reaktionsfähigen Halogene können, wenn bei ihrer elektrolytischen Abscheidung Stoffe im Elektrolyten zugegen sind, mit denen sie in Wechselwirkung treten können, zu mancherlei sekundären Vorgängen Anlaß geben. Man hat vielfach daran gedacht, z. B. Chlorierung, Bromierung oder Jodierung organischer Stoffe unmittelbar an den Anoden vorzunehmen. Dabei darf aber nicht vergessen werden, daß in wässriger Lösung an der Anode je nach den Versuchsbedingungen die Halogene mehr oder weniger im Gleichgewicht mit untergeordneten Halogenigen Säuren auftreten, welche oftmals organische Verbindungen viel schneller oxydieren als diese von den Halogenen unmittelbar angegriffen werden. Man wird also, will man tunlichst ausschließliche Wirkung der Halogene erzielen, am besten in saurer Lösung arbeiten. Da ferner die weitaus meisten organischen Verbindungen in Wasser nur sehr schwer löslich sind, also der Halogenierung durch Elektrolyse wässriger Lösungen nur schwer zugänglich sind, zieht man es

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 35, 950 (1902).

fast stets vor, die Halogene zunächst rein abzuscheiden und sie erst in Gestalt mit den zu behandelnden Verbindungen in Wechselwirkung zu bringen. In der Tat werden ja (S. 391) sehr beträchtliche Mengen des in der Technik entwickelten elektrolytischen Chlors in dieser Weise zur Chlorierung der einfachsten organischen Verbindungen, z. B. zur Bereitung von Monochloressigsäure, Benzylchlorid, Benzalchlorid u. a., verwertet.

Unmittelbare Einwirkung der elektrolytisch abgeschiedenen Halogene auf Elektrolyten ihnen sich bietende Stoffe, benutzt man nur ausnahmsweise. Wesentlichen kommt in dieser Hinsicht bisher nur die elektrolytische Darstellung von Jodoform, Bromoform und vielleicht von Chloral in Betracht.

Auf rein chemischem Wege stellt man Jodoform dar, indem man 60–70° Jod auf eine wässrige Lösung von Alkohol oder Aceton bei Gegenwart von Soda einwirken läßt. Der Vorgang verläuft dabei folgendermaßen: den durch Hydrolyse in der Sodalösung vorhandenen OH' tritt das Jod in Gleichgewichte:



Sind schon bei gegenseitiger Einwirkung äquivalenter Mengen von Alkoholhydrat und Jod die im Gleichgewicht verbleibenden Mengen von Jod und jodiger Säure nicht unbedeutend, so wird ähnliches auch bei Gegenwart wässriger Soda der Fall sein. Beide Stoffe wirken nun, wenn wir zunächst die Anwendung von Alkohol in Betracht ziehen, gleichzeitig auf diesen ein, im Sinne der Gleichung:



Diese stellt die stöchiometrischen Verhältnisse von Ausgangs- und Endprodukten dar, ist aber vielleicht²⁾ nur das Endergebnis mehrerer nach folgenden Gleichungen sich abspielender Teilvorgänge:



Da 2 J_2 zur Erzeugung von 2 HOJ verbraucht werden, so geben 10 Atome freies Jod 1 Molekel CJ_3H , während dabei 7 derselben in Jodionen sich verwandeln. Um diese zur Jodoformbildung wieder heranzuziehen, müssen sie in dessen chemischer Darstellung durch Chlor oder Hypochlorit immer wieder freiem Jod oxydiert werden.

Die Aufgabe der Elektrolyse bei der Jodoformdarstellung ist es nun, das zur Umsetzung mit Alkohol erforderliche Jod aus Jodionen zu liefern, es dient dabei ihr nicht freies Jod, sondern Jodkalium als Ausgangsmaterial. Man vermeidet dabei also alle dem gleichen Zweck dienenden chemischen Reagentien und damit alle durch deren Nebenwirkungen möglichen Verunreinigungen des Jodoforms. Deshalb hat die Elektrolyse die ältere Bereitungsweise des Jodoforms gänzlich verdrängt.

Man verfährt für die elektrolytische Darstellung des Jodoforms⁴⁾ zweckmäßig so, daß man eine nicht zu verdünnte, mit Alkohol und Soda versetzte Jodkalium-

¹⁾ Vgl. z. B. das Verfahren der SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES USINES DU RHÔNE, Fluorescein durch Zugabe von Soda und freiem Brom oder Jod an der Anode in Tetrabrom- bzw. Tetraiodfluorescein (Eosin bzw. Erythrosin) überzuführen: D. R. P. 108 838 (1899).

²⁾ Vgl. Lehrbuch der organischen Chemie von V. MEYER und P. JAKOBSON, Leipzig bei VEIT & Co. (1893) I, 541.

³⁾ D. R. P. 29771 (1884).

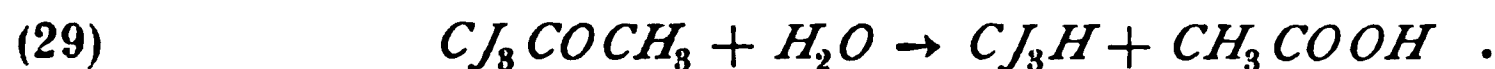
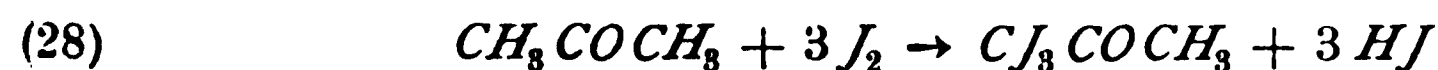
⁴⁾ K. ELBS und W. HERZ, Zeitschr. Elektroch. 4, 113 (1897); F. FOERSTER und W. MEYER ebenda 4, 268 (1897).

ung bei 60 bis 70° elektrolysiert, z. B. eine solche, welche 5 bis 6 g Na_2CO_3 , bis 16 g KJ und 10 bis 20 ccm 96prozentigen Alkohol in 100 ccm enthält. Die Gegenwart der Soda ist erforderlich, da ohne dieselbe die Elektrolyse von Kalium auch in Anwesenheit von Alkohol wesentlich Jodat liefert. Diese Wirkung der Soda kann einerseits darauf beruhen, daß Jod und unterjodige Säure, welche ja auch bei der Elektrolyse einer neutralen Jodkaliumlösung stets im Elektrolyten sind, durch die diesem von der Soda erteilte OH' -Konzentration gerade in dem für die Jodoformbildung günstigen Verhältnis auftreten, andererseits könnte aber der eine oder der andere der zur Jodoformbildung führenden Nebenvorgänge gerade durch eine bestimmte alkalische Reaktion des Elektrolyten begünstigt werden.

Man arbeitet mit glatter Platinanode und einer Stromdichte von 0,01 bis 0,02 Amp/qcm, wobei der Strom ja bei der reichlichen Konzentration des Jodids mit theoretischer Stromausbeute freies Jod abscheidet. Für die von einer gegebenen Strommenge zu erzeugende Menge Jodoform kommt es also allein darauf an, daß das von ihr abgeschiedene freie Jod ausschließlich zur Jodoformbildung dient, ohne durch Nebenvorgänge verbraucht zu werden.

Ein solcher kann zunächst die kathodische Reduktion des abgeschiedenen Jods oder der Jodsauerstoffverbindungen sein. Die Umsetzung derselben mit dem Alkohol im Elektrolyten erfolgt aber so schnell, daß, wie die Erfahrung gezeigt hat, einfache Umhüllung der aus Bleiblech bestehenden Kathoden mit Pergamentpapier genügt, die Reduktion auf einen kleinen Betrag einzuschränken. Ein zweiter Nebenvorgang kann die Jodatbildung sein. Auch diese erfolgt ja unter dem Einfluß der unterjodigen Säure, für deren Einwirkung sich aber bei schwacher OH' -Konzentration wenig Hypojodit bietet. Nach Gleichung (24) werden nun im ganzen 10 Jod verbraucht, während dabei nur 7 Äquivalente Säure entstehen. Diese neutralisieren 7 der zugleich mit dem Jod an der Kathode entstandenen 10 Äquivalente Alkali, und 2 derselben sind erforderlich, um die nach Gleichung (24) notwendigen 2 HOJ zu liefern; im ganzen werden also von den auf je 1 Molekül Jodoform an der Kathode auftretenden 10 Äquivalenten KOH nur 9 gebunden, und 1 KOH bleibt frei. Dadurch wird die Konzentration der zur Erzeugung des Jodoforms nötigen Stoffe vermindert, diejenige des zur Jodatbildung führenden Hypojodits gesteigert und dadurch jene beeinträchtigt, diese gefördert. Man muß daher, will man nicht zunehmende Stromverluste durch Jodatbildung erleiden, das entstehende Alkali immer wieder neutralisieren. Man tut dies am besten mit Hilfe eines langsamen Kohlensäurestromes, welchen man so reguliert, daß der Elektrolyt durch etwas freies Jod dauernd etwa bernsteingelb gefärbt erscheint. Unter diesen Umständen erhält man sehr reines Jodoform in einer 80 bis 90% der aus der Strommenge nach Gleichung (24) zu berechnenden Menge (1,43 g CJ_3H auf 1 Amp/Std.), während die Badspannung 2,0 bis 2,5 Volt beträgt. Die Stromverluste kommen auf Reduktion und Jodatbildung. Das am Boden der Zelle sich sammelnde, gut kristallisierte Jodoform wird von Zeit zu Zeit entfernt und im Elektrolyten der Gehalt an Alkohol, Jodid und auch Karbonat richtig gestellt.

An Stelle von Alkohol kann nun auch Aceton zur elektrolytischen Jodoformbildung benutzt werden¹⁾, welches dann, sofern man oberhalb 60° arbeitet, wegen seines bei 56° liegenden Siedepunktes in ganz kleinen Portionen dem Elektrolyten zuzuführen ist. Der Vorgang verläuft mit Aceton im wesentlichen nach den Gleichungen:



Es entsteht also hierbei schon 1 Molekel CJ_3H , wenn der Strom 6 J frei macht.

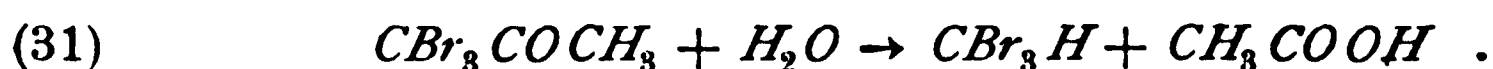
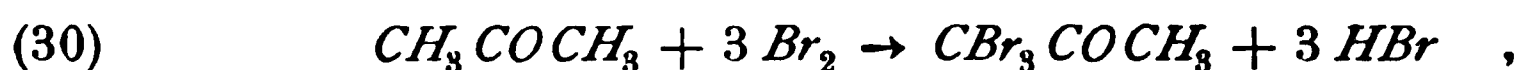
¹⁾ HOWE ABBOTT, Journ. Phys. Chem. 7, 84 (1903); Chem. Centralbl. 1903, 1, 918.

Die Stromausbeute an Jodoform ist also, wenn keine Nebenvorgänge zwischen Jod und Aceton stattfinden, besser als bei Benutzung von Alkohol. Andererseits werden von den an der Kathode zugleich entstehenden 6 Äquivalenten KOH nur 4 von den gleichzeitig entstehenden Säuren neutralisiert, es entstehen auf 1 Mol Jodoform hier 2 Äquivalente KOH , und die Aufrechterhaltung erforderlichen geringen Alkalität bedingt hier, wenn sie durch Kohlensäure geschieht, viel schnellere Änderungen im Elektrolyten als bei dem ersten Verfahren. Um diese möglichst einzuschränken, kann man die Neutralisation Alkalis mit freiem Jod vornehmen und dadurch, da dieses auch seinerseits wie Jodoform gibt, die Stromausbeute an Jodoform bis zu 3,34 g auf 1 Amp/Std. erhöhen¹⁾.

Man muß aber bedenken, daß bei dem hohen Preise des Jodoforms eine mehr oder weniger günstige Ausnutzung des Stromes keine so große Bedeutung besitzt, wie bei sehr billigen Massenwaren. Dagegen ist es gerade hier so wichtig, durch tunlichste Einfachheit und Übersichtlichkeit der sekundären Vorgänge höchste Reinheit des erzielten Produktes zu gewährleisten. Die eben erwähnten Möglichkeiten, die Stromausbeute erheblich zu steigern, sind daher nicht ohne weiteres auch Verbesserungen des erstbeschriebenen Verfahrens, die Einwirkung des Jods auf Aceton keineswegs so glatt wie die auf Alkohol verlaufen scheint²⁾.

Die Herstellung von Bromoform durch Elektrolyse einer mit Alkohol versetzten Bromidlösung gibt nur wenig befriedigende Ergebnisse, sei es, daß die Einwirkung von Br_2 und $HOBr$ auf den Alkohol so langsam verläuft, daß die Bromatbildung Zeit findet sich zu vollziehen, sei es, daß die unterbromige Säure den Alkohol alsbald bis zu Kohlensäure verbrennt. Diese Fragen sind noch nicht klargelegt.

Es gelingt jedoch leicht, mit befriedigender Stromausbeute Bromoform darzustellen, wenn man die Elektrolyse einer Bromkaliumlösung bei Gegenwart von Aceton vornimmt³⁾. Der Vorgang verläuft wiederum so, daß das vom Strom abgeschiedene Brom im Elektrolyten sekundär Bromoform bildet:



Das hierbei wieder frei verbleibende Alkali muß, um überwiegende Bromatbildung zu vermeiden, dauernd neutralisiert werden, wobei der dazu benutzte Kohlensäurestrom so zu regulieren ist, daß der Elektrolyt ganz schwach sauer ist und damit der für Vorgang (30) günstigen kleinen Bromüberschuß enthält, das sich abscheidende Bromoform also durch freies Brom rot gefärbt erscheint. Zur Vermeidung der Reduktion tut man gut, dem Elektrolyten Chromat zuzusetzen. Den Prozeß führt man dergestalt aus, daß man eine Lösung, welche 25 g KBr und 0,2 g K_2CrO_4 in 100 ccm enthält mit 12 ccm Aceton versetzt und zwischen glatten Platinblechen mit 0,04 bis 0,1 Amp/qcm bei 25° elektrolysiert, während ein lebhafter Strom von Kohlensäure den Apparat durchstreicht. Diesem gibt man in seinem unteren Teil zweckmäßig die Gestalt eines Scheidetrichters, durch welchen man das abgeschiedene Bromoform von Zeit zu Zeit abzieht, um es dann durch Schütteln mit acetonhaltiger Sodalösung vom gelösten Brom zu befreien. Man erhält das Bromoform hierbei günstigstenfalls zu 90% der nach Gleichung (30) aus der Strommenge berechneten; es entstehen nebenher etwas Bromat, freier Sauerstoff und kleine Mengen anderweitiger Oxydations- bzw. Bromsubstitutionsprodukte des

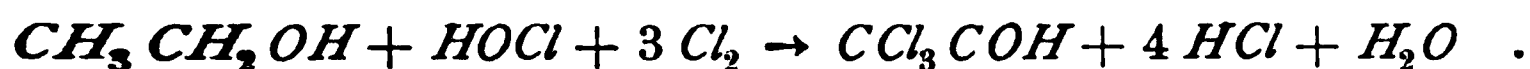
¹⁾ J. E. TEEPLE, Journ. Americ. Chem. Soc. 26, 170 (1904); Chem. Centralbl. 1904, 1, 995.

²⁾ K. ELBS und W. HERZ, a. a. O. S. 118.

³⁾ P. COUGHLIN, Amer. Chem. Journ. 27, 63 (1902); E. MÜLLER und R. LOEBE, Zeitschr. Elektroch. 10, 409 (1904).

as, deren Menge zunimmt, wenn die H' -Konzentration des Elektrolyten zu wird.

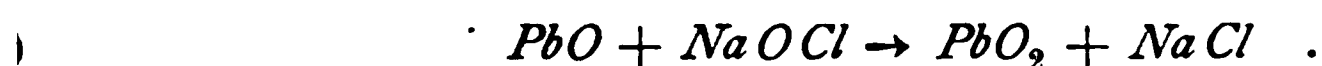
Auch bei der Elektrolyse einer mit Alkohol oder Aceton versetzten Chlorid- g entsteht Chloroform, aber nach den bisherigen Erfahrungen in so kleiner e, daß dieser Weg zur Darstellung dieser Verbindung nicht benutzbar er- at, vermutlich weil die unterchlorige Säure den Alkohol oder das Aceton zu zu Kohlensäure verbrennt. Dagegen scheint die Herstellung von Chloral r Weise möglich, daß man eine heiße Chlorkaliumlösung mit Diaphragma polysiert und in den Anodenraum Alkohol in dem Maße eintreten läßt, wie hier Chlor entwickelt. Dieses wirkt wie stets bei Gegenwart von Wasser in litze auf Alkohol unter Bildung von Chloral, vielleicht nach



entstehende Salzsäure wird zum Teil durch das vom Kathodenraum kommende wieder neutralisiert. Nach einiger Zeit destilliert man das entstandene al ab ¹⁾).

Von anderweitigen sekundären Produkten bei der Elektrolyse von Chlorid- gen verdient der Chlorstickstoff genannt zu werden, welcher rein chemisch er Einwirkung von Chlor auf Salmiaklösungen sich bildet, und daher auch bei Elektrolyse einer starken Chlorammoniumlösung an der Anode entsteht ²⁾. Im ren Falle dürfte die Konzentration der OH' des nur schwach basischen, von Kathode kommenden freien Ammoniaks durch den großen Überschuß des Chlor- oniums so erheblich zurückgedrängt werden, daß im Gleichgewicht mit dieser -Konzentration von dem an der Anode entstandenen Chlor ein beträchtlicher frei bleiben und Zeit finden kann, auf Chlorammonium einzuwirken. Der höchst osive flüssige Chlorstickstoff detoniert zum Teil schon an der Anode; man macht mschädlich, indem man den Elektrolyten mit Terpentinöl überschichtet; jedes lieses gelangende Chlorstickstofftröpfchen explodiert alsbald.

Die bei der Elektrolyse neutraler Chloridlösungen entstehende unterchlorige e bzw. das Hypochlorit benutzt man ferner, indem man Bleioxyd in einer ndurchflossenen Chloridlösung aufgeschwemmt erhält, um es in das von den ichholzfabriken stark gebrauchte Bleisuperoxyd zu verwandeln ³⁾;



dasselbe hierbei von der Kathode fern zu halten, muß man diese mit Per- mentpapier oder einer anderen dichten Hülle umgeben.

¹⁾ F. AHRENS, Handbuch der Elektrochemie, 2. Aufl. 591.

²⁾ H. KOLBE, Lieb. Ann. 49, 393; H. HOFER, Chem.-Ztg. 20, 478 (1896).

³⁾ CHEMISCHE FABRIK GRIESHEIM-ELEKTRON D. R. P. 124512 (1900).

Kapitel 15.

Elektrolytische Oxydation.

1. Theorie der elektrolytischen Oxydation.

a) Allgemeines.

Die elektrolytische Oxydation ist das Gegenstück zur elektrolytischen Reduktion. Die für diese oben theoretisch entwickelten Eigenheiten kommen in weitem Maße auch jener zu, wenngleich sie hier noch einige Komplikationen erfahren. Die Theorie der elektrolytischen Oxydation ist noch nicht so eingehend durchgearbeitet wie die der Reduktion; in neuerer Zeit haben namentlich Arbeiten von E. MÜLLER wichtige Beiträge hierzu geliefert.

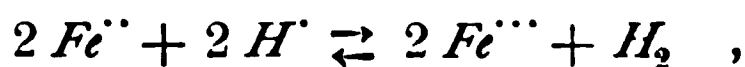
Auch bei der elektrolytischen Oxydation haben wir einerseits solche Vorgänge, bei denen es sich um Änderung der Ladungsmengen von Ionen handelt, und andererseits solche, bei denen Vergrößerung im Sauerstoff- bzw. Verminderung im Wasserstoffgehalt von Verbindungen eintritt.

Neben einem Oxydationsvorgange kann stets anodische Sauerstoffentwicklung einhergehen und dessen Umfang, die Stromausbeute an Oxydationsprodukten, verringern. Diese ermittelt man daher wieder durch Vergleich der aus einer Elektrolysezelle entweichenden Sauerstoffmenge mit der in der gleichen Zeit vom gleichen Strome aus dem Knallgascoulometer entwickelten (S. 42).

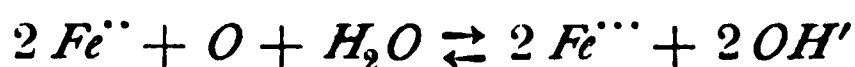
b) Elektrolytische Oxydation unter Änderung von Ionenladungen.

Die an der Anode vor sich gehenden Änderungen der Ladungen von Ionen können in einer Vermehrung positiver Ladungen von Kationen, z. B. der Überführung des Ferroions in das Ferri-Ion, oder in einer Verminderung negativer Ladungen von Anionen, z. B. der Umwandlung des Manganat- in das Permanganation, bestehen.

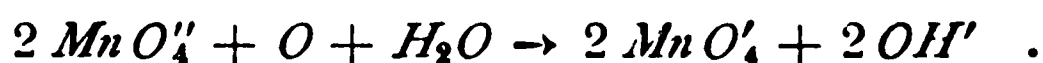
Die oben (S. 129) gegebenen Erörterungen über das Potential einer unangreifbaren Elektrode, welche in eine Ferro-Ferrisalzlösung taucht, zeigten, daß das Gleichgewicht der Elektrode mit der Lösung sowohl durch



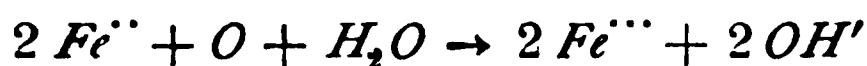
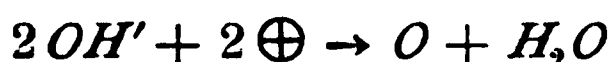
wie durch



beschrieben werden kann. Eine zwangsweise Vergrößerung der Konzentration des Wasserstoffes in der Elektrode bei kathodischer Polarisierung bewirkt, wie wir sahen, Reduktion des höher geladenen Kations zum niedriger geladenen; eine zwangsweise Steigerung des Sauerstoffdruckes durch anodische Polarisierung muß den entgegengesetzten Oxydationsvorgang bewirken. Ein solcher vermag auch negative Ladungen zu vermindern, wie das Beispiel der Oxydation von Manganat zu Permanganat zeigt:



Ganz wie man bei elektrolytisch unter Ladungsänderung verlaufenden Reaktionen zur formalen Behandlung dieser Erscheinungen von der Mitwirkung des Sauerstoffes absehen kann und nur die Ladungsänderungen in Betracht zu ziehen braucht, so ist es auch formal zulässig und bedeutet eine große Vereinfachung, wenn man die beiden, den wahrscheinlich an den Anoden vor sich gehenden Vorgängen entsprechenden Gleichungen



anmenzieht zu



entsprechend formuliert:



5



Potential einer Ferro-Ferri-Elektrode können wir schreiben:

$$-\varepsilon = RT \ln \frac{k c_{Fe^{+++}}}{c_{Fe^{++}}}$$

Man stellt man solche Elektrode anodisch über dieses ihr Gleichgewichtspotential, so muß an ihr $c_{Fe^{+++}}$ größer bzw. $c_{Fe^{++}}$ kleiner werden, und beides erfolgt, wie man sich vereinfacht vorstellen darf, mit Hilfe der zugeführten Ladungen, indem der Vorgang $Fe^{++} + \oplus \rightarrow Fe^{+++}$ stattfindet.

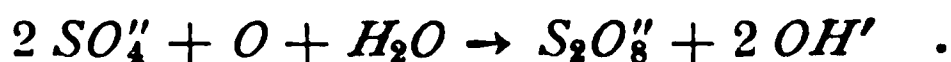
Derartige unter Ladungsänderungen sich abspielende Vorgänge verlaufen, wie wir schon für die Reduktionsvorgänge sahen, mit sehr großer Geschwindigkeit, und also in beträchtlichem Umfange ein, sobald das Eigenpotential der Lösung eine äußere Polarisierung verändert wird: die Stromspannungskurve steigt vom Gleichgewichtspotential der Lösung schnell aufwärts, wie es oben schon Fig. 73 zeigte.

Sauerstoffentwicklung an der Anode unterbleibt im allgemeinen, wenn nicht zu oxydierendes Ion von vornherein in zu geringer Konzentration im Elektrolyten vorhanden ist bzw. durch zu hohe Stromdichte an der Anode zu stark gefördert wird.

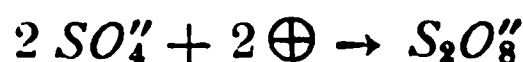
Unter Umständen tritt aber bei den Oxydationen unter Ladungsänderung Vorgänge bei Reduktionen bisher noch nicht beobachtete, aber sehr wohl mögliche ein, daß sie stets unter gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung verlaufen. Dies tritt ein, wenn das Oxydationspotential des herzustellenden Ions sehr hoch und über demjenigen liegt, bei welchem an Platinanoden Sauerstoffentwicklung beginnt, wie es z. B. für Kobaltisulfat der Fall ist. Dann überschreitet das Anodenpotential bei der Herstellung solcher Ionen sehr leicht diesen für den Eintritt der Sauerstoffentwicklung bestimmenden Grenzwert, und diese erfolgt neben dem Oxydationsvorgange.

Die bisher betrachteten Anodenvorgänge, welche Ladungsänderungen von Ionen betreffen, können dahin gekennzeichnet werden, daß ein Ion seinen Energiegehalt ändert, aber nicht seine Atomzahl. Zwei Molekeln, also auch zwei Ionen, welche in dieser Art zueinander in Beziehung stehen, bezeichnet man als Isomere. Bei der elektrolytischen Oxydation tritt nun aber noch eine weitere interessante Möglichkeit ein, daß nämlich unter Ladungsänderung mehrere gleichartige Ionen zu einem neuen, an Atomen reicheren, an relativer Zusammensetzung ihnen sehr gleichen Ion zusammentreten, ein polymeres Ion bilden. So können z. B. die Anionen des Natriumthiosulfats $Na_2 S_2 O_3$ zu denen des Tetrathionats $Na_2 S_4 O_6$, die der Schwefelsäure $H_2 SO_4$ zu denen der Überschwefelsäure $H_2 S_2 O_8$, des Kaliumkarbonats $K_2 CO_3$ zu denen des Perkarbonats $K_2 C_2 O_6$ oxydiert

werden. Die Vorgänge dürften auch hier auf einer Einwirkung primär anodisch abgeschiedenen Sauerstoffs beruhen, z. B.



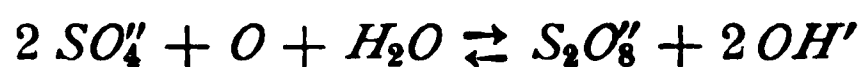
Die Formulierung



wäre hier formal genau so zulässig, wie für die isomeren Umwandlungen, wie z. B. das Potential einer Persulfatlösung der Formel:

$$-\varepsilon = \frac{RT}{2} \ln \frac{k c_{S_2O_8''}}{(c_{SO_4''})^2}$$

gehorchte, was gleichbedeutend damit wäre, daß das chemische Gleichgewicht zwischen der Lösung und dem Sauerstoffgehalt der Elektrode nach



sich stets momentan einstellte. Das ist in diesem Falle noch nicht klargelegt, aber im Falle Thiosulfat-Tetrathionat als nicht zutreffend dargetan¹⁾. Deshalb sei hier der Einheitlichkeit zuliebe die Formulierung nach der ersteren Gleichung stets angewandt. Die viel gebrauchte Darstellung²⁾ dieser Art von Vorgängen durch Gleichungen wie:



gestattet nicht, alle in dieses Gebiet gehörenden Erscheinungen gleich einfach wie die erstangeführte Formulierung wiederzugeben³⁾, und soll daher im folgenden nicht angewendet werden.

Auch die Polymerisation der Anionen erfolgt bald ohne merkliche Sauerstoffentwicklung, wie diejenige von S_2O_3'' oder SO_3'' , bald erfordert sie so hohe Potentiale wie diejenige von SO_4'' oder CO_3'' , daß sie stets von erheblicher Sauerstoffentwicklung begleitet ist.

c) Elektrolytische Oxydation unter Vermehrung des Sauerstoff-, bzw. Verminderung des Wasserstoffgehalts von Verbindungen.

α) Die Geschwindigkeit solcher Vorgänge ist eine beschränkte.

Die unter Vermehrung des Sauerstoff- bzw. Verminderung des Wasserstoffgehalts von Ionen oder nicht leitenden Molekeln verlaufende elektrolytische Oxydation ist ganz wie die entsprechende Reduktion dadurch gekennzeichnet, daß sie mit beschränkter Reaktionsgeschwindigkeit verläuft. Auch da, wo das Gleichgewichtspotential des Reduktionsmittels sicher sich einstellt, wie beim Chinhydrin (s. o. S. 134 u. Fig. 73), bezeichnet daher dieses Potential noch nicht den Beginn stärkeren Stromdurchganges bei anodischer Polarisierung, sondern dies stellt sich erst allmählich bei erheblich höheren Potentialen in dem Maße ein, wie deren Steigerung die Reaktionswiderstände überwindet.

Für den Einblick in elektrochemische Vorgänge von beschränkter Geschwindigkeit, denen also nicht fast unendlich kleine Reaktionswiderstände entgegenstehen ist uns ja die von NERNST hervorgehobene Beziehung von großer Wichtigkeit:

$$\text{Stromstärke} = \frac{\text{Elektrodenpotential}}{\text{Reaktionswiderstand}}$$

¹⁾ O. T. THATCHER, Zeitschr. phys. Ch. 47, 688 (1904).

²⁾ F. RICHARZ, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1673 (1888).

³⁾ A. FRIESSNER, Zeitschr. Elektroch. 10, 287 (1904).

Es sei daran erinnert, daß das Potential steigt, der Reaktionswiderstand aber sinkt, wenn die an der Anode herrschenden Konzentrationen der zu oxydierenden Stoffe zunehmen, und daß letzterer sehr stark mit steigender Temperatur sinkt. Ist für einen Oxydationsvorgang der Reaktionswiderstand klein genug, daß jener in dem zur Sauerstoffentwicklung aus dem betreffenden Elektrolyten noch nicht erreichenden Anodenpotential mit größerer Stromstärke verläuft, so vermag er den Strom vollständig auf sich zu lenken: das bei dem Vorgange zu oxydierende Reaktionsmittel ist dann also ein kräftiger Depolarisator, eine leicht oxydierbare Substanz. Ist aber der der Oxydation entgegenstehende Reaktionswiderstand so groß, daß zum Vollzug der Oxydation mit auch nur kleiner Stromstärke erforderliche Anodenpotential auch zur Sauerstoffentwicklung ausreicht, so tritt diese ein und nur ein Teil des Stromes widmet sich dem Oxydationsvorgang. Da aber allgemein die Sauerstoffentwicklung ihrerseits das Anodenpotential steigert, beschränkt ihr Eintritt die Möglichkeit der elektrolytischen Oxydation nicht, sondern begünstigt sie sogar in dem Falle, daß es sich um schwer oxydierbare Stoffe handelt.

Mit der Tatsache, daß die Zahl der uns bekannten Körper von hohem Oxydationspotential verhältnismäßig klein ist, hängt es vielleicht zusammen, daß Oxydationen unter völliger Depolarisation nicht sehr häufig vorkommen. Vielleicht besteht bei elektrolytischen Oxydationen die große Neigung, daß freier Sauerstoff sich an der Anode entwickelt. Dessen Auftreten aber ist, zumal an dem oft als Anodenmaterial gebrauchten Platin, wie wir wissen (S. 185), mit einer häufig eintretenden, sehr beträchtlichen Steigerung des Anodenpotentials verbunden. Diese tritt auch schon bei kleinen Stromdichten stark hervor, also auch dann, wenn neben einer den wesentlichen Strombedarf beanspruchenden Oxydation nur ein kleiner Anteil des Stromes freien Sauerstoff liefert. Dieser übt dadurch eine sehr bedeutende Oxydationskraft, wie man ohne weiteres dem Umstande erkennt, daß für gegebene OH' -Konzentration einer Lösung Oxydationspotentiale auch der kräftigsten Oxydationsmittel fast stets unter dem zum Beginn der Sauerstoffentwicklung erforderlichen Anodenpotential liegen, daß dieses am glatten Platin dem Betrage des Oxydationspotentials eines zu 10% ozonisierten Sauerstoffs entspricht.

Diesem Umstande ist es zuzuschreiben, daß vorsichtige und gelinde Oxydationen, z. B. einzelner Teile der Molekeln komplizierterer Kohlenstoffverbindungen, mittels elektrolytischen Sauerstoffs nur dann möglich sind, wenn dessen Auftreten in Gasform ganz unterdrückt wird. Das ist aber häufig wegen der Langsamkeit der Wechselwirkung des zu oxydierenden Körpers mit dem Elektrolytsauerstoff nicht möglich. Ein Beispiel hierfür ist das Verhalten des Pyridins und seiner Homologen bei der Elektrolyse. Gegen chemische Oxydationsmittel ist ersteres sehr beständig, die Seitenketten der letzteren aber werden durch alkalische Permanganatlösung leicht zu Karboxylgruppen, die homologen Pyridine dadurch so zu Pyridinkarbonsäuren oxydiert. Will man aber letztere Oxydation durch elektrolytisch entwickelten Sauerstoff vollziehen, so verläuft sie an Metallelektroden so langsam, daß es stets zur Entwicklung gasförmigen Sauerstoffs kommt. Bei dem dann eintretenden Anodenpotential aber vermag der Elektrolytsauerstoff auch das Pyridin zu verbrennen, und bei den Homologen erstreckt sich daher die elektrolytische Oxydation auch alsbald auf den Pyridinkern.

Eine andere wichtige Folgerung aus den hohen Werten des Anodenpotentials bei der elektrolytischen Sauerstoffentwicklung ist es, daß bei der Elektrolyse Oxydationen gelingen, welche mit rein chemischen Mitteln nicht zu erreichen sind, wie beispielsweise die Bildung der Überschwefelsäure.

β) Der Einfluß der OH' -Konzentration an der Anode.

Das Potential einer Sauerstoff entwickelnden Anode hängt auch von der Konzentration der Hydroxylionen an der Anode ab, und ist daher in alkalischer Lösung niedriger als in saurer. Man wird also besonders schwer vollziehende Oxydationen in saurer und nicht in alkalischer Lösung vornehmen. Dabei ist zu bedenken, daß ein neutraler Elektrolyt an der Anode sauer werden muß, weil der sich entwickelnde oder zur Oxydation verbrauchte Sauerstoff Wasserstoffionen in der Lösung hinterläßt. Eine Ausnahme hiervon kann allerdings eintreten, wenn der Oxydationsvorgang selbst, wie z. B. der oben angeführte der Persulfatbildung, Hydroxylionen liefert. Im allgemeinen ist aber der Elektrolyt, wenn er nicht von Haus aus alkalisch ist, in der Umgebung der Anode sauer.

Zwischen einem stark sauer und einem stark alkalisch gehaltenen Elektrolyten kann ein weiterer Unterschied für elektrolytische Oxydationen unter Umständen in dem zu oxydierenden Material vorliegen. Ist nämlich dieses, was oft vorkommt, der negative Rest einer Säure, und ist diese nur mäßig stark, so wird durch Gegenwart eines Überschusses einer starken Säure, z. B. Schwefelsäure, ihre Dissoziation so herabgedrückt, daß jene Säure nahezu vollständig im undissoziierten Zustande in der Lösung vorliegt. In alkalischer Lösung dagegen besteht ihr Salz in erheblich dissoziiertem Zustande, und hier können dessen Anionen, dort wesentlich die nicht dissoziierten Molekeln der freien Säure, also ganz verschiedene Körper, dem Angriffe des Elektrolytsauerstoffs unterliegen. So verläuft z. B. die Oxydation in Schwefelsäure gelöster Oxalsäure in einer von den Versuchsbedingungen ganz anders beeinflussten Weise als die Elektrolyse der alkalischen Lösung ihrer Salze; ähnliche Unterschiede bestehen für die Oxydation der Ameisensäure, der Essigsäure oder der schwefligen Säure. In solchen Fällen kann durch die Änderungen in dem der Oxydation unterliegenden Material die erst erörterte Wirkung der anwesenden OH' auf das Anodenpotential stark verdeckt werden. So wird eine alkalische Acetatlösung reichlich, eine Lösung von Essigsäure in Schwefelsäure gar nicht anodisch oxydiert, obgleich die Oxydation des Acetats durch gesteigertes Anodenpotential gefördert wird.

γ) Der Einfluß des Anodenmaterials auf elektrolytische Oxydationen.

Als ein Mittel, den Verlauf elektrolytischer Reduktionen in mannigfacher Weise zu beeinflussen, erwies sich dort die Wahl des Elektrodenmaterials. Auch für die Oxydationen ist sie von erheblicher Bedeutung.

Als Anodenmaterialien kommen in saurer Lösung fast lediglich die Platinmetalle, vor allem Platin, daneben auch Iridium und Palladium, in Betracht; in alkalischer Lösung außer diesen noch Nickel und Eisen. Dazu kommt dort Bleisuperoxyd, hier Nickelsuperoxyd.

Das Elektrodenmaterial kann nun in mehrfacher Weise günstig auf die Oxydationsvorgänge wirken: Entweder es vermindert den Reaktionswiderstand, oder es steigert das Potential, oder es tut beides.

Soll der den Reaktionswiderstand vermindernde katalytische Einfluß des Elektrodenmaterials eindeutig hervortreten, so hat man wesentlich solche Oxydationsvorgänge zu betrachten, bei denen die das Elektrodenpotential stark beeinflussende Sauerstoffentwicklung ausbleibt.

Ein Beispiel hierfür bietet die elektrolytische Oxydation der Oxalsäure, welche, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit theoretischer Stromausbeute nach $H_2C_2O_4 + O \rightarrow 2 CO_2 + H_2O$ zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird, und zwar so lange, bis für eine gegebene Stromdichte und Temperatur bei einer bestimmten Konzentration der Oxalsäure Sauerstoffentwicklung einsetzt, das Anodenpotential zugleich stark emporschnellt, und der zur Oxydation verbrauchte Teil der Stromarbeit auf einen kleinen Betrag herabgeht. Die Konzentration der Oxalsäure, bei welcher unter

Umständen diese Änderungen des Anodenpotentials und der Stromreten, ist an verschiedenen Anodenmaterialien sehr verschieden; je in einer Anode ist, um so mehr beschleunigt diese die Einwirkung sauerstoffes auf die Oxalsäure. Die untenstehende Kurvenzeichnung igt den Einfluß der Oxalsäurekonzentration auf den Verlauf der erselben in $\frac{1}{11}$ - n - H_2SO_4 bei 15° und $D_A = 0,0083$ Amp/qcm, und

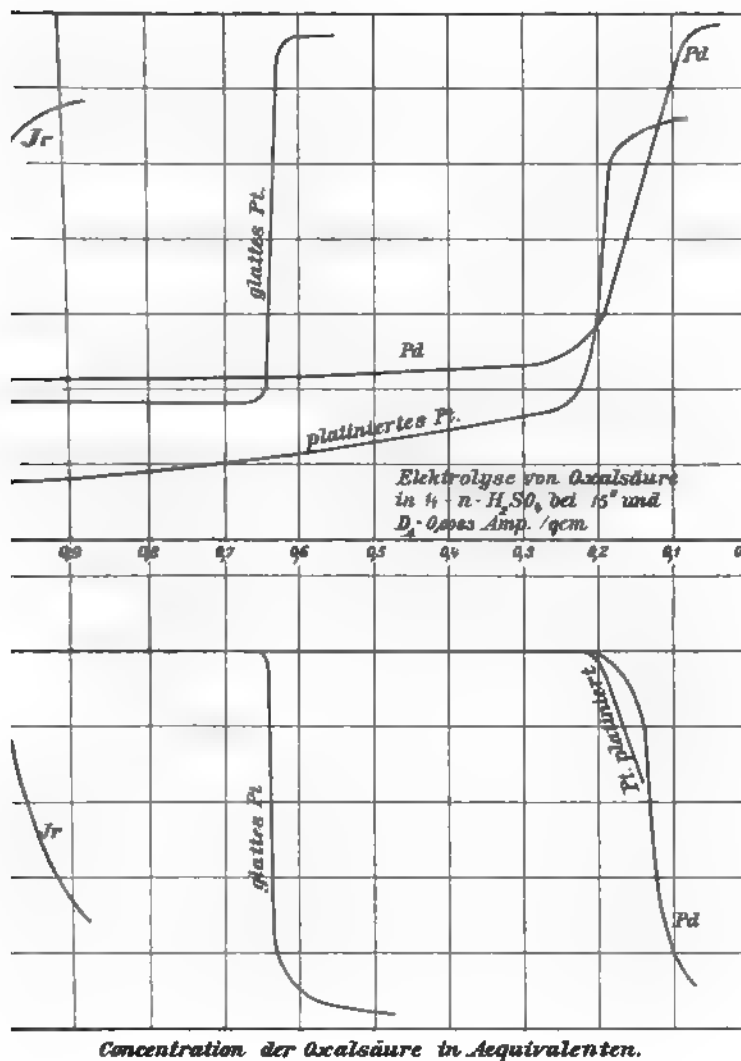


Fig. 119.

1 die unteren Kurven die zur Oxydation verbrauchten Stromanteile, die Klemmenspannung an, welche, gegenüber platinirten Kathoden und gleichem Betrage von JW gemessen, dem Anodenpotential parallel ist, daß das Iridium am wenigsten, das Palladium und platinirte Platin en die anodische Oxalsäureoxydation beschleunigen, während das glatte Mittelstellung einnimmt¹⁾.

¹⁾ SOLTSMANN, Dr.-Ing.-Dissertation Dresden 1905.

Ein Beispiel einer etwas anderen Art von katalytischer Beschleunigung elektrolytischen Oxydation liegt vor, wenn man bei der anodischen Oxydation der Jodsäure in Überjodsäure eine Anode aus glattem Platinblech durch eine solche von Bleisuperoxyd ersetzt, wie man sie erhält, wenn man eine Bleianode in normaler Schwefelsäure etwa eine Stunde mit $D_A = 0,01 - 0,002$ anodisch polarisiert. An ersterer Elektrode wird Jodsäure nur mit einer Stromausbeute von 1 %, an letzterer aber mit einer solchen von 100 % oxydiert¹⁾. Daß diese starke Steigerung der dem Oxydation dienenden Stromstärke durch eine vom Bleisuperoxyd bewirkte Verminderung des Reaktionswiderstandes hervorgerufen ist, lehrt die Tatsache, daß bei der Elektrolyse der Jodsäure das Anodenpotential am Bleisuperoxyd sehr viel niedriger ist als am glatten Platin, wie es Fig. 120 zeigt²⁾. In ähnlicher Weise ist in anderen Fällen (s. u. S. 492) ein günstiger Einfluß des Bleisuperoxyds auf den Verlauf der elektrolytischen Oxydation beobachtet, und hat man sich wo er näher unter dem Einfluß als auf Verminderung des Anodenpotentials infolge der katalytischen Wirkung des Bleisuperoxyds beruhend.

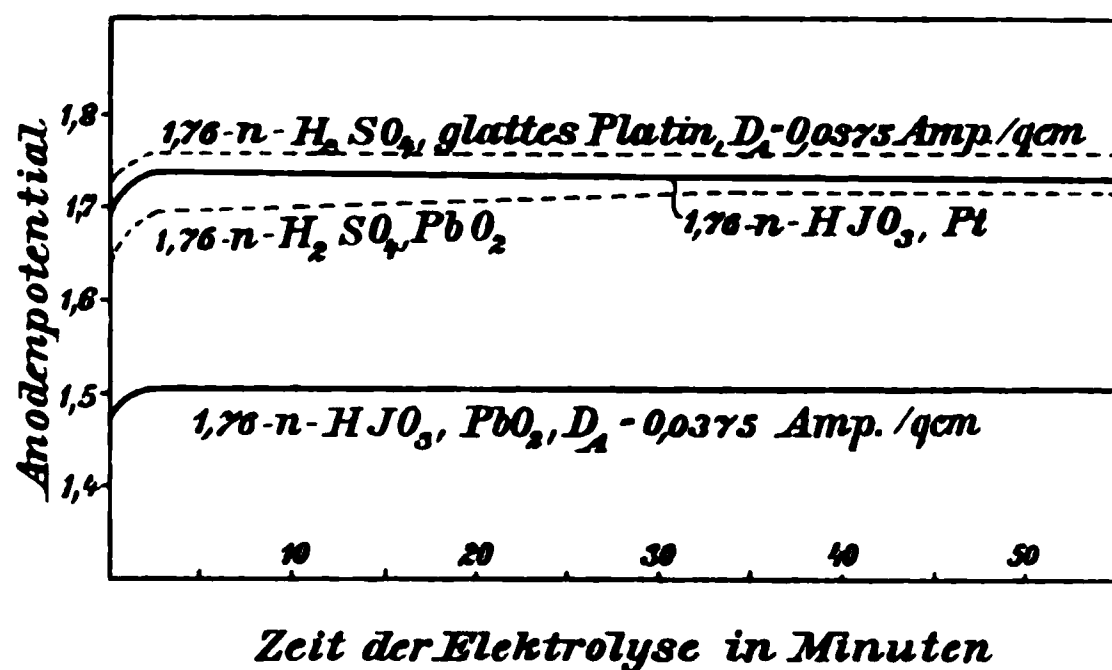


Fig. 120.

des Elektrodenmaterials parallel läuft seiner Fähigkeit, den von ihm bewirkten Reduktionsvorgang seinerseits auch rein chemisch hervorrufen zu können. Ganz entsprechend vermag Bleisuperoxyd sowohl Jodsäure zu Überjodsäure oxydieren, als auch allgemein da, wo es elektrolytische Oxydationen beschleunigt, auch zu oxydierenden Körpern auch rein chemisch zu oxydieren.

Die verschiedene Wirksamkeit z. B. des glatten Platins oder des Bleisuperoxyds bei der Oxalsäureoxydation kann aber nicht auf chemische Reaktion der Elektrode mit dem Elektrolyten zurückgeführt werden. Diese Metalle lösen sich jedenfalls in verschiedener Art den an ihnen elektrolytisch entwickelten Gasen und so vielleicht die verschiedene Geschwindigkeit, in welcher sie die Reduktion hervorrufen, ganz analog wie ja auch verschiedene unangreifbare Kathodenmaterialien manche elektrolytischen Reduktionen in wechselndem Maße erleichtern.

Verläuft nun eine elektrolytische Oxydation unter Sauerstoffentwicklung, bestimmt diese in erster Linie das Elektrodenpotential. Wie außerordentlich große Unterschiede, zumal in alkalischer Lösung, dieses dabei an verschiedenen Anodenmaterialien annehmen kann, wurde oben (S. 185) dargelegt, und es zeigt sich, daß am glatten Platin bei weitem das höchste, am Eisen und Nickel das geringste Anodenpotential zur Sauerstoffentwicklung mit bestimmter Stromstärke erforderlich war.

Man wird also Oxydationsvorgänge, welche bei niedrigem, zur Sauerstoffentwicklung aber schon ausreichendem Potential mit geringer oder verschwindender Stromausbeute verlaufen, mit besserer Stromausbeute durchführen können, wenn man für die Anode ein solches Metall wählt, an welchem durch die Sauerstoffentwicklung ein niedrigeres Potential auftritt.

¹⁾ E. MÜLLER und A. FRIEDBERGER, Ber. d. d. chem. Gesellsch. 35, 2655 (1902).

²⁾ E. MÜLLER, Zeitschr. Elektroch. 10, 61 (1904).

cklung das Anodenpotential eine erhebliche Steigerung erfährt. Die kräftigsten
ationswirkungen des Elektrolytsauerstoffs werden wir also am glatten Platin
führen, während da, wo nur langsam oxydierbare und durch zu hohe Oxy-
spotentiale zu leicht zerstörbare Stoffe an der Anode gerade geschont
n sollen, tunlichst Eisen als Elektrodenmaterial zu wählen ist. Das glatte
spielt also für Oxydationen als Elektrodenmaterial die analoge Rolle wie
Silber und Blei für die Reduktion, während das Eisen dort ähnlich wirkt
wie platinisiertes Platin.

Diese Wirkungen des Elektrodenmaterials treten, der Natur der Sache gemäß,
hervor, wenn die Geschwindigkeit des Oxydationsvorganges durch das Vorliegen
er Reaktionswiderstände beschränkt ist und das Eintreten der anodischen
stoffentwicklung gestattet. Sie können deshalb nicht nur bei den unter
ung des Sauerstoff- bzw. Wasserstoffgehaltes von Verbindungen vor sich
nden, sondern auch bei den auf Polymerisierung von Anionen beruhenden
ationsvorgängen eintreten, sofern letztere mit beschränkter Geschwindigkeit
nfen.

Einige im folgenden zusammengestellten Beispiele mögen den Einfluß ver-
dener Anodenmaterialien auf elektrolytische Oxydationen kennzeichnen; es
elt sich dabei um das Verhalten von Ameisensaurem, oxalsaurem und salpetrig-
m Alkali bei 15°; die Klemmenspannungen sind gegenüber platinierten
oden (jedesmal nach 10 Minuten und etwa 2 Stunden) gemessen, also den
lenpotentialen parallel.

Anoden- material	1-n-HCO ₂ Na, 2-n-KOH. $D_A = 0,033$ Amp/qcm		2-n-K ₂ C ₂ O ₄ , 1-n-KOH. $D_A = 0,033$ Amp/qcm		1-n-KNO ₂ , 1-n-KOH. $D_A = 0,02$ Amp/qcm	
	Oxydation	Klemmen- spannung in Volt	Oxydation	Klemmen- spannung in Volt	Oxydation	Klemmen- spannung in Volt
Platin glatt	95 %	2,8 — 2,9	87 — 98 %	3,10 — 3,15	10,8 %	2,53 — 2,61
Platin matten	86 %	2,6 — 2,8	88 %	2,62 — 2,64	97 %	2,60 — 2,69
Palladium	97 %	1,95 — 2,1	0 %	2,3 — 2,5	96 %	2,30 — 2,34
Platin beschichtet	45 %	1,97 — 2,07	—	—	4 %	2,22 — 2,24
Platin beschichtet	18 %	1,99 — 2,05	0 %	2,2	4 %	2,32 — 2,39

Man sieht, wie im allgemeinen hier mit steigender Klemmenspannung, also
gendem Anodenpotential, die Oxydationsvorgänge begünstigt, zum Teil erst
erheblichen Beträgen hervorgerufen werden. Allerdings ist die Parallelität
ne vollständige; es treten offenbar unter Umständen, wie z. B. beim Palladium
gen Natriumformiat oder Kaliumnitrit noch katalytische Einflüsse hinzu, welche
tzt niederen Potentials die Oxydation zu einer lebhaften machen. Dadurch
rden die Erscheinungen oft recht verwickelt.

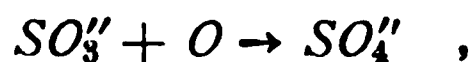
Für die Beurteilung des auf Herbeiführung einer Potentialsteigerung be-
henden Einflusses von Anodenmaterialien kommt auch hier ganz wie bei den
anodischen Reduktionserscheinungen wieder nicht die zum Beginn der Sauerstoff-
entwicklung erforderliche Überspannung in Betracht, sondern diejenige, welche
i dauernder Sauerstoffentwicklung an der betreffenden Elektrode herrscht.
iese erreicht nun (S. 185) erst im Laufe einiger Zeit während der Elek-
olyse ihren Höchstwert. Parallel hiermit steigt auch die Oxydationskraft des
entwickelten Sauerstoffs gegenüber schwer oxydierbaren Stoffen. Es erreicht
ber die Stromausbeute, mit welcher solche Oxydationen verlaufen, oft erst
ch einiger Dauer der Elektrolyse ihren Höchstwert; zumal am glatten Platin,
welchem der Anstieg des Anodenpotentials besonders stark ist, tritt diese Er-
scheinung häufig auf. Sie ist hier auch dadurch gekennzeichnet, daß nach einer

kurzen Stromunterbrechung, während welcher ja eine sauerstoffentwickelnde Platinanode ihr hohes Potential sehr rasch verliert, auch die Stromausbeute des Oxydationsvorganges einen niederen Wert zeigt und erst wieder mit dem Anodenpotential ansteigt. Folgenden Verlauf der elektrolytischen Oxydation von 12 g einer Lösung von 40 g KJO_3 , 60 g KOH , 2 g K_2CrO_4 im Liter an glatten Platinanode mit 0,5 Ampere ($D_A = 0,01$ Amp/qcm) beobachtete E. Mützel bei 15—16°.

Zeit in Minuten	Klemmenspannung in Volt	Hundertteile des Stromes, Jodat zu Perjodat oxyd
25	3,085	9,25
50	3,157	13,15
130	3,340	29,83
155	3,385	35,22
185	3,405	37,64
215	3,434	40,08
Der Strom wurde 10 Minuten lang unterbrochen und dann die Elektrolyse von neuem aufgenom-		
12	2,995	9,69
75	3,123	23,44
120	3,370	30,67

Da der Potentialanstieg an einer sauerstoffentwickelnden glatten Platinanode um so schneller erfolgt, je höher die Stromdichte ist, so wird durch Steigerung auch die Stromausbeute bei Vorgängen wie dem obigen sehr konstant werden und weniger durch Stromunterbrechungen beeinflusst sein. Tatsachen haben diese Überlegung bestätigt.

Eine besondere Stellung unter den Anodenmaterialien nimmt bezüglich an ihm hervorzurufenden Oxydationswirkungen das plattinierte Platin ein. Dieses ist, wie oben (S. 186) dargetan, ja dadurch ausgezeichnet, daß man ihm anodische Sauerstoffentwicklung in Natronlauge oder Schwefelsäure bei gleicher oder einer niedrigeren Temperatur Potentiale aufzwingen kann, welche zwischen —1,1 Volt bis etwa —2,1 Volt gegenüber einer in den gleichen Elektrolyten tauchenden Wasserstoffelektrode liegenden Werte durchlaufen können und daß es ferner diese Potentiale nach Stromunterbrechung nur mehr weniger langsam wieder verliert. Insbesondere sind es Potentialwerte zwischen —1,1 und —1,5 Volt gegen die in den gleichen Elektrolyten tauchende Wasserstoffelektrode, welche eine plattinierte Anode nach Unterbrechung der Sauerstoffbeladung recht beträchtliche Zeit beibehält. Kann man also durch verschärkte Beladung mit elektrolytischem Sauerstoff plattinierten Anoden wechselnde Potentiale erteilen, so kann man an ihnen nach solcher Vorbehandlung auch wechselnde Oxydationswirkungen hervorrufen²⁾. Man kann z. B., wenn für vollkommen depolarisierendes Reduktionsmittel zwei Oxydationsvorgänge miteinander sind, von denen der eine ein höheres Anodenpotential verlangt als der andere, an einer plattinierten Anode den ersteren immer mehr gegenüber dem letzteren hervortreten lassen, je mehr man durch eine Vorpolarisierung das Anodenpotential gesteigert hat. Dieser Fall liegt vor bei der elektrolytischen Oxydation von Natriumsulfit. Dessen Anionen können dabei einerseits zu denen des Sulfats



¹⁾ Zeitschr. Elektroch. 10, 50 (1904). Vgl. W. OECHSLI, ebenda 9, 813 (1903).

²⁾ C. J. THATCHER, Zeitschr. phys. Ch. 47, 659; F. FOERSTER und A. FRIESSNER, Ber. d. chem. Ges. 35, 2515 (1902).

seits zu denen des Dithionats:



rt werden; beide Vorgänge treten ein, ehe freier Sauerstoff in Bläschen sich keln kann, und werden an platinieren Anoden durch verschiedene Vorbehand- n ihrem Umfange stark beeinflußt, wie folgende Beobachtungen lehren:

Elektrolyt 125 ccm einer Lösung mit 380 g $Na_2SO_3 \cdot 7\ H_2O$ auf 1 Liter;
Stromstärke 0,17 Ampere, $D_A = 0,01$ Amp/qcm, Kathode platinirt.

Vorbehandlung der Anode	Klemmen- spannung in Volt	Anoden- potential in Volt	Stromausbeute
iten mit 0,03 Amp/qcm platinirt dadurch kathodisch polarisiert	1,440 bis 1,480	—0,319 bis —0,353	0 % Dithionat 100 % Sulfat
de Anode, frisch nachplatinirt und mit 0.015 Amp/qcm 40 Stunden in r Natronlauge anodisch vorpolarisiert	1,820 bis 1,890	—0,642 bis —0,785	47 % Dithionat 53 % Sulfat
de Anode ohne Nachplatinierung rgehend mit 0,03 Amp/qcm katho- disch polarisiert	1,510 bis 1,620	—0,411 bis —0,521	8 % Dithionat 92 % Sulfat

Durch andauernde Vorpolarisierung kann man also das Potential, bei welchem atinierter Anode die Elektrolyse des Sulfits beginnt, um mehr als 0,3 Volt rn, und begünstigt dadurch die Dithionatbildung, welche also eines höheren enpotentials bedarf als die Sulfatbildung.

Das der Elektrode zu Anfang erteilte Anodenpotential bleibt hier während Elektrolyse des stark reduzierenden Elektrolyten nicht nur erhalten, sondern ert sich noch beträchtlich. Das kann nur daher rühren, daß die Sauerstoff- lung der Anode dauernd zunimmt, obgleich keine analytisch nachweisbaren rstoffmengen frei werden. Das Sulfit verbraucht den in der Elektrode vom ne zunächst abgeschiedenen Sauerstoff mit großer Geschwindigkeit bis auf kleine Reste. Indem aber im Verlauf der Elektrolyse der Depolarisator e Konzentration vermindert, werden die in der Elektrode verbleibenden Sauer- reste immer größer; schließlich sättigen sie die Elektrodenoberfläche, und es mt zur Entwicklung gasförmigen Sauerstoffs. In solcher Weise gestaltet sich der Verlauf der elektrolytischen Oxydation starker Depolarisatoren.

Bedarf ein Oxydationsvorgang eines höheren Potentials, als zum Beginn der erstoffentwicklung aus dem vorliegenden Elektrolyten an platinierter Anode rderlich ist, so kann die Sauerstoffentwicklung deren Potential so weit steigern, der gedachte Oxydationsvorgang beginnt. Auch hier kann man durch Vor- andlung in Natronlauge oder Schwefelsäure die Erreichung des für den ge- wühten Vorgang erforderlichen Potentials beschleunigen. So erlangt durch rgische Vorpolarisierung in Natronlauge eine platinierte Anode die Fähigkeit, der Elektrolyse von Kaliumacetat Äthan zu bilden, während an frisch plati- rter Anode dieser einen verhältnismäßig hohen Potentialwert voraussetzende Vor- g für lange Zeit ausbleibt¹⁾).

δ) Der Einfluß der Temperatur auf elektrolytische Oxydationen.

Gesteigerte Temperatur vermindert alle Reaktionswiderstände. Sofern diese einen Oxydationsvorgang klein genug sind, daß er ohne Sauerstoffentwicklung läuft, muß gesteigerte Temperatur ihn stets begünstigen. Das kommt dann in zum Ausdruck, daß der Betrag, bis zu welchem die Konzentration des

¹⁾ Zeitschr. Elektroch. 10, 731 (1904).

Depolarisators bei bestimmter Stromdichte herabgehen kann, ohne daß Sauerstoffentwicklung eintritt, bei höherer Temperatur immer kleiner wird, zumal auch das Herandiffundieren der zu oxydierenden Substanz an die Anode erleichtert.

Verläuft aber eine elektrolytische Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur ohne Sauerstoffentwicklung, so wirkt eine Temperatursteigerung zu gleicher Zeit in zwei Richtungen: Einerseits wird dadurch, wie oben angegeben, der die Sauerstoffentwicklung begleitende Potentialanstieg verkleinert: eine gesteigerte Temperatur gestattet also bei gegebener Stromdichte nicht so hohe Anodenpotentiale zu erreichen, wie es bei niedriger Temperatur möglich ist; auf der anderen Seite verkleinert gesteigerte Temperatur wieder die der Oxydation entgegenstehenden Widerstände.

Sind diese so groß, daß es zu ihrer Überwindung besonders hoch gesteigerte Anodenpotentiale bedarf, so wird also ein solcher Oxydationsvorgang durch Temperatursteigerung beeinträchtigt, und sein günstiger Verlauf ist an Inertheit gegenüber Temperaturen gebunden. Die Vorgänge der Persulfat- oder Perkarbonatbildung sind Beispiele hierfür; auch die elektrolytische Oxydation so schwer verlaufender Stoffe wie des Pyridins wird an Platinanoden durch Temperatursteigerung nicht begünstigt, sondern beeinträchtigt. Da diese Temperatureinflüsse auf die Potentialverminderung beruhen, so kann man ihren Einfluß unter Umständen durch starke Erhöhung der Stromdichte wieder mehr oder weniger aufheben.

Wenn aber die Reaktionswiderstände gegen eine elektrolytische Oxydation nicht so bedeutende sind, daß zu deren Durchführung besonders hohe Anodenpotentiale aufzuwenden sind, so tritt die den Reaktionswiderstand verminderende Einwirkung der Temperatursteigerung in den Vordergrund: die Oxydation erfolgt bei höherer Temperatur mit besserer Stromausbeute. Das ist z. B. für die Oxydation der Ameisensäure in schwefelsaurer Lösung festgestellt. Diese verläuft stets unter Sauerstoffentwicklung vor sich, und zwar am glatten Platin wie am Palladium mit etwa derselben Stromausbeute, woraus folgt, daß sie von der Potentialsteigerung am glatten Platin nicht erheblich beeinflusst wird. Gesteigerte Temperatur vergrößert demgemäß den der Oxydation dieser Säure dienenden Stromanteil beträchtlich.

Streng genommen werden stets beide gegeneinander wirkenden Einflüsse der Temperatursteigerung sich geltend machen, und es wird sich nur darum handeln, welcher von beiden überwiegt, und in wie starkem Maße er es tut.

ε) Der Einfluß der Stromdichte auf elektrolytische Oxydationen.

Bei anodischen Oxydationen, welche ohne Sauerstoffentwicklung verlaufen, bewirkt eine Erhöhung der Stromdichte eine Verminderung der Konzentration des Depolarisators unmittelbar an der Anode. Dadurch wird, da die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge ja von der Konzentration der an ihnen beteiligten Molekelarten abhängt, der Reaktionswiderstand gegen den Oxydationsvorgang gesteigert; es muß also, soll eine bestimmte Stromstärke aufrecht erhalten werden, das Anodenpotential sich erhöhen. Je näher dem zum Beginn der Sauerstoffentwicklung erforderlichen Werte dieses schon bei niedriger Stromdichte liegt, um so weniger darf man, wie es analog oben für die Reduktionserscheinungen gesagt wurde, die Stromdichte steigern, ohne Gefahr einer Ausbeuteverminderung durch eintretende Sauerstoffentwicklung. Die Oxydation $\frac{1}{1}$ -normaler Oxalacetat in verdünnter Schwefelsäure erfolgt bei $D_A = 0,0083$ Amp/qcm an glattem Platin mit theoretischer Ausbeute, bei der vierfachen Stromdichte aber mit weniger als 10% Stromausbeute.

Wird aber ein anodischer Oxydationsvorgang stets von Sauerstoffentwicklung begleitet, so werden die eben in ihrer Wirksamkeit geschilderten Verarmungserscheinungen

einungen bei Steigerung der Stromdichte wiederum eintreten, aber in geringerem Grade, da sie durch die vom aufsteigenden Sauerstoffgas bewirkte Auftriebsbewegung erheblich ausgeglichen werden. Da dann aber auch der Sauerstoff mit der höheren Stromdichte entwickelt wird, und diese das hierzu erforderliche Anodenpotential besonders stark steigert, zumal am glatten Platin bei niedrigerer Temperatur, kann Steigerung der Stromdichte solche Oxydationsvorgänge befördern, welche, wie z. B. die Persulfatbildung, ein besonders hohes Anodenpotential beanspruchen. Da aber mit gesteigerter Stromdichte die bei der Anode herrschende Konzentration der zu oxydierenden Stoffe immer weiter abnehmen muß, wird auch in solchen Fällen die günstige Wirkung gesteigerter Stromdichte eine Grenze finden. Ja, es ist der Fall beobachtet, daß eine starke Steigerung der Stromdichte ein Wiederabnehmen des Umfanges eines Oxydationsvorganges zur Folge hat: die Perjodatbildung aus Kaliumjodat, welche durch ein hohes Anodenpotential begünstigt wird, verläuft in 2,5-n-alkalischer Lösung bei $i = 0,01 \text{ Amp/qcm}$ mit 44 %, bei $D_A = 0,05 \text{ Amp/qcm}$ aber mit nur 30 % Ausbeute¹⁾. Da die Konzentration einer Kaliumjodatlösung wegen der Unlöslichkeit dieses Salzes keine erhebliche ist, stellt sich bei der zuletzt genannten Stromdichte an der Anode eine so geringe Jodatkonzentration ein, daß die Erhöhung des Anodenpotentials den Mangel an der zu oxydierenden Substanz nicht ausgleichen kann.

Die Steigerung, welche das Potential einer sauerstoffentwickelnden Anode durch Stromdichtevergrößerung erfährt, ist vor allem am glatten Platin eine erhebliche, aber z. B. am Eisen nur eine geringfügige. Hier tritt also die Verdünnung des Reduktionsmittels vermindernde Wirkung einer Stromdichtesteigerung in den Vordergrund, mit vermehrter Stromdichte verringert sich also an diesen Elektroden stets der auf den Oxydationsvorgang entfallende Stromanteil. Wird die Oxydation einer alkalischen Lösung von Ameisensäurem Natrium, welche, wie die Übersicht auf S. 451 lehrt, durch Benutzung von glatten Platinanoden, also bei hohem Anodenpotential, begünstigt ist, an einer Eisenanode durch abnehmende Stromdichte gefördert.

Der Einfluß der Stromdichte auf elektrolytische Oxydationen ist also ein sehr mannigfacher, nach der hier dargelegten Theorie aber in den bisher bekannten Fällen leicht zu übersehender.

3) Der Einfluß im Elektrolyten vorhandener Katalysatoren auf den Verlauf elektrolytischer Oxydationen.

Die vielfach träge Wirkung des Elektrolytsauerstoffs, z. B. auf organische Verbindungen, kann sehr beschleunigt werden, wenn man sich gewisser, leicht durch Elektrolyse regenerierbarer Sauerstoffüberträger bedient. Ein sehr wirksames, schnelle und glatte Oxydationsvorgänge mancher organischen Verbindungen herbeiführendes Oxydationsmittel ist z. B. eine Lösung von Cericulfat. Bei seiner oxydierenden Betätigung geht dieses Salz in Cerosulfat über. Da dieses, wie es stets bei isomeren Umwandlungen der Ionen der Fall ist, mit großer Geschwindigkeit vom Strome wieder zu Cerisalz oxydiert wird, kann es in der Lösung, in welcher es oxydierend gewirkt hat, leicht vom Strome wieder hergestellt werden für neue oxydierende Betätigung. Eine begrenzte Menge des Cersalzes kann also elektrolytisch entwickelten Sauerstoff an unbegrenzte Mengen eines Reduktionsmittels übertragen, also dessen Oxydation bei der Elektrolyse katalytisch beschleunigen. Diese der oben erörterten Wirksamkeit der Bleisuperoxydanode wesensverwandten Erscheinungen finden, wie wir noch sehen werden, bei der elektrolytischen Oxydation vielfache Anwendung. Die Benutzung von Titansalzen bei elektrolytischen Reduktionen (S. 321) ist das Gegenstück zu diesen Erscheinungen.

¹⁾ E. MÜLLER, Zeitschr. Elektroch. 10, 57 (1904).

in theoretischer wie auch in praktischer Hinsicht mancherlei Förderung. kann die Oxydation eines Reduktionsmittels nach mehreren Richtungen aufen. Bei der elektrolytischen Reduktion stehen viele Elektroden zur Verfügung, wenn man versuchen will, den Reduktionsvorgang in einem Sinne verlaufen zu lassen. Die gleiche Mannigfaltigkeit besteht für Oxydationen nicht. Aber hier kann man vielleicht durch Zusatz von Katalysatoren zum Elektrolyten in ähnlicher Weise wie dort durch das Elektrodenmaterial den Verlauf des Elektrodenvorganges willkürlich lenken. Besäßen wir z. B. Katalysatoren von denen der eine nur den einen für ein Reduktionsmittel möglichen Oxydationsvorgang beschleunigte, und der andere einen anderen, dem das gleiche Reduktionsmittel unterliegen kann, so wären wir in der Lage, durch Hinzubringen von einem oder des anderen Katalysators zum Elektrolyten die anodische Oxydation in Belieben in dieser oder jener gewünschten Richtung ablaufen zu lassen¹⁾.

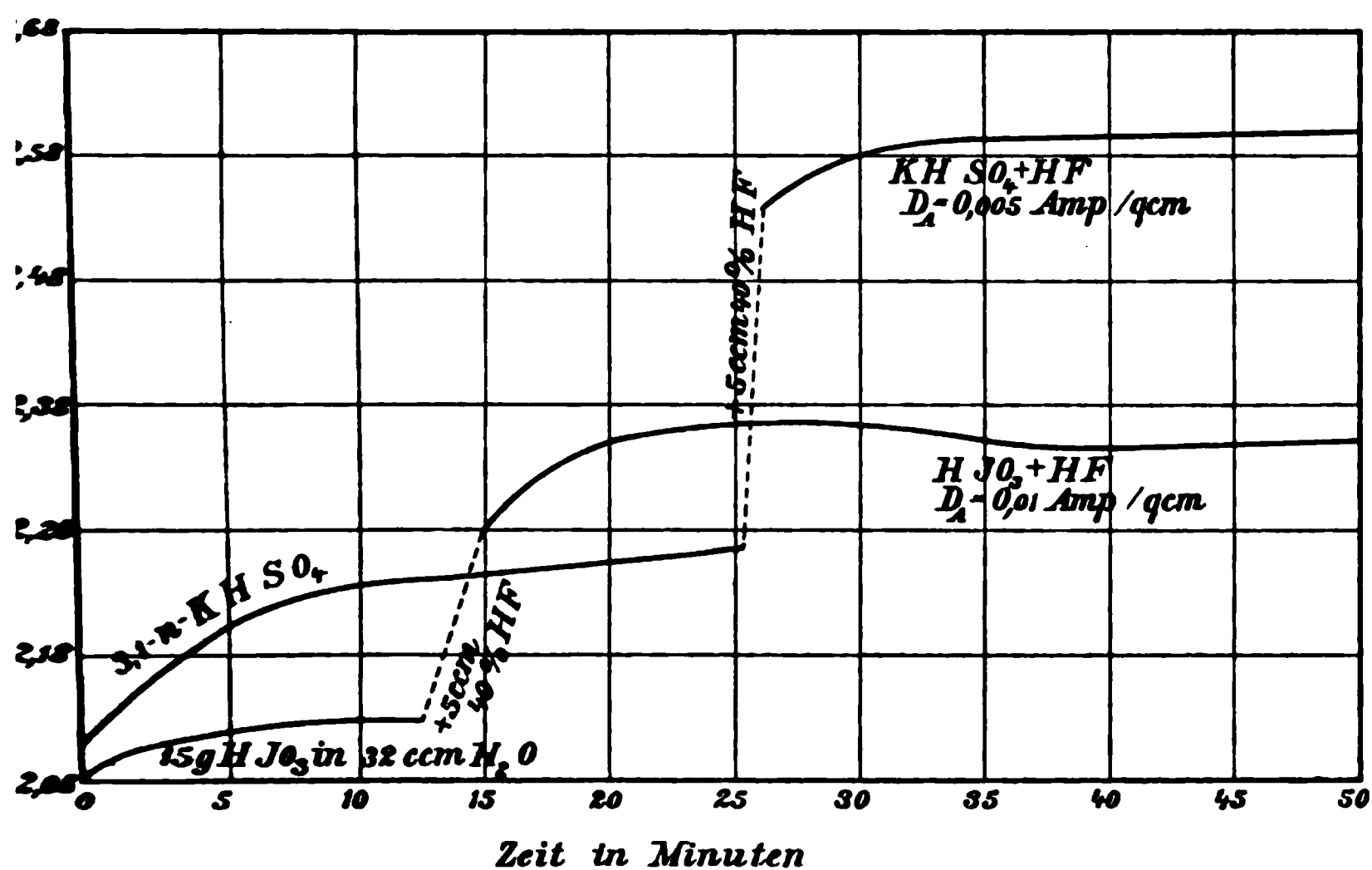


Fig. 121.

rarer Natur nach noch wenig geklärte Erscheinungen sind diejenigen, bei denen durch Gegenwart indifferenten Anionen elektrolytische Oxydationen gefördert werden. Die zuerst von K. ELBS und O. SCHÖNHERR²⁾ gemachte Beobachtung, daß Gegenwart von etwas Salzsäure, also von Cl^- , die elektrolytische Entstehung von Perschwefelsäure aus Schwefelsäure sehr fördert, erschien als vereinzelte Tatsache, bis E. MÜLLER³⁾ fand, daß die Oxydation von Jodat zu Perjodat, welche in neutraler Lösung an glatter Platinanode nicht eintritt, lebhaft stattfindet, wenn Jodat etwas Chlorid, Chlorat oder Sulfat im Elektrolyten zugegen sind. Diese Beobachtungen teilten H. HOFER und M. MOEST⁴⁾, daß am glatten Platin die Elektrolyse von z. B. essigsauren Salzen, welche gewöhnlich im wesentlichen Äthanol und Kohlenstoff liefert, reichlich oder hauptsächlich auch zu Methylalkohol und Kohlensäure führt, wenn die Acetatlösung Perchlorat, Sulfat oder Bikarbonat enthält (vgl. u. S. 480). Ein besonders wirksamer Förderer schwer verlaufender elektrolytischer Oxydationen erwies sich das Fluorion. Nach F. W. SKIRROW⁵⁾ begünstigt es die anodische

¹⁾ W. OSTWALD, Elektroch. Ind. 2, 393 (1904).

²⁾ Zeitschr. Elektroch. 2, 250 (1895).

³⁾ Zeitschr. Elektroch. 7, 516 (1901); 10, 64 (1904).

⁴⁾ Lieb. Ann. 323, 284 (1902).

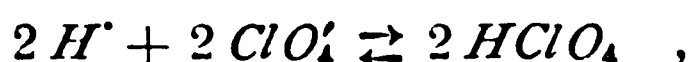
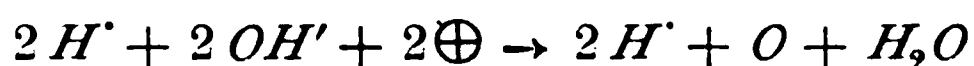
⁵⁾ Zeitschr. anorg. Ch. 33, 25 (1903).

Entstehung der Chromsäure aus Chromsulfat und der Übermangansäure aus Mangan-sulfat, und gestattet ferner nach E. MÜLLER, die Stromausbeute aus Kaliumjodat und Persulfat²⁾ bei der Elektrolyse von Kaliumjodat oder -sulfat von 30 % bzw. von 50 auf etwa 80 % zu steigern.

Man könnte glauben, daß diese Anionen ähnlich den vorgeschlagenen katalytisch die betreffenden Oxydationen beschleunigen, indem sie ihnen entgegenstehenden Reaktionswiderstände vermindern. Dann aber bewirken diese Anionen eine Herabsetzung des Anodenpotentials. Bei dieser Hinsicht nur die Wirkung der Fluorionen von E. MÜLLER erforscht hat sich gezeigt, daß sie nicht nur keine Verminderung, sondern eine Erhöhung des Anodenpotentials veranlaßt, wie es die vorstehende Fig. 121 zeigt. Fluorionen vermindern also nicht die Reaktionswiderstände, sondern erhöhen die Oxydation verfügbare Spannung. Wodurch dies dabei zustande kommt, ist nicht zu sagen, ebensowenig auch etwas darüber, ob in allen genannten Fällen die Art der Wirkung der Anionen die gleiche ist, wie die der Fluorionen.

n) Die Frage der Entladung der Anionen von Sauerstoffsäuren.

Eine für die eben erörterten Erscheinungen vielleicht nicht belanglos und zugleich eine solche von allgemeiner Bedeutung ist die, ob und unter welchen Umständen die Anionen von Sauerstoffsäuren anodisch entladen werden. Auf dem Weg, auf welchem die elektrolytische Sauerstoffentwicklung z. B. aus einer Lösung von $NaClO_4$ vor sich geht, kann man zweifach annehmen: entweder es werden die Anionen des Wassers entladen und hinterlassen dabei den an sie gebundenen Wasserstoff in Gestalt von Wasserstoffionen im Elektrolyten, welcher dann mit den Anionen des Salzes zu dessen freier Säure ins Gleichgewicht tritt:



oder es werden die Anionen des Elektrolyten auf der Elektrode entladen, setzen aber alsbald, da sie im freien Zustand in etwas höherer Konzentration nicht länger als Augenblicke existieren können, das Wasser, entwickeln den freien Sauerstoff und geben in der Lösung die zu ihnen gehörige Säure:



Beide Möglichkeiten führen zu dem gleichen Endergebnis; es ist ohne weiteres zwischen ihnen nicht zu entscheiden.

W. NERNST und L. GLASER³⁾ und später E. BOSE⁴⁾ haben versucht auf folgende Weise hier zu klarerem Einblick zu gelangen: Polarisiert man eine glatte Platinspitze z. B. in $\frac{1}{1}$ -normaler Schwefelsäure immer stärker anodisch, so beginnt wie wir wissen, bei dem Anodenpotential $-1,68$ Volt das Auftreten gasförmigen Sauerstoffs. Der dadurch hervorgerufene Anstieg der unter $-1,68$ Volt an der geringen Stromstärke ist nur unbedeutend; diese steigt auch oberhalb von $-1,68$ Volt nur langsam an, wenn auch stärker als vorher. Erst bei einem Anodenpotential von etwa $-1,9$ Volt beginnt sie lebhafter zuzunehmen, und zeigt zumal in konzentrierterer Lösung bei $-2,6$ Volt noch einmal eine Beschleunigung der Zunahme. Trägt man die Beobachtungen in eine Stromstärke-Anodenpotential-Kurve ein, so

¹⁾ Zeitschr. Elektroch. 10, 753 (1904).

²⁾ Ebenda, 776.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 30, 1547 (1897); Zeitschr. Elektroch. 4, 373, 424 (1897).

⁴⁾ Zeitschr. Elektroch. 5, 169 (1898).

Die Stromstärken Ordinaten sind, so biegt diese Kurve bei $-1,68$ Volt mit schwachen, bei $-1,9$ Volt mit einem viel schärferen und bei $-2,6$ Volt einmal mit einem schwächeren „Knick“ nach aufwärts. NERNST und GLASER sahen die Erscheinung folgendermaßen: Bei $-1,68$ Volt werden die OH' des Wassers entladen. Da sie aber in der sauren Lösung in nur sehr kleiner Menge vorhanden sind, kann die Stärke des auf ihrer Entladung beruhenden Stromes nur sehr geringe sein. Dieser kann erst an Stärke erheblich gewinnen, wenn das Anodenpotential auch die Entladung der außerordentlich viel reichlicher vorhandenen Anionen der Schwefelsäure gestattet. Diese sind SO_4'' und HSO_4' , von denen die letzteren namentlich in konzentrierterer Schwefelsäure anzunehmen sind. Spricht daher der raschere Anstieg der Stromstärke bei $-1,9$ Volt der Entladung von SO_4'' , und derjenige bei $-2,6$ Volt der Entladung von HSO_4' in H_2SO_4 . BOSE stellte dann später fest, daß auch bei zahlreichen anderen Elektroden an einer als Anode dienenden Platinspitze die Stromstärke erst bei erheblichem Potential von $-1,68$ Volt liegenden Anodenpotentialen lebhafter anzusteigen beginnt, und die Strom-Anodenpotential-Kurve von da ab so oft steiler nach oben als die betreffende Säure Anionen zu geben vermag.

Später haben aber R. LUTHER und F. T. BRISLEE¹⁾ dargetan, daß der Verlauf dieser Kurve in hohem Grade vom Anodenmaterial abhängt, so daß man die an Platin beobachteten mehrfachen Knicke wohl auch auf die durch die Sauerstoffentwicklung bedingten Veränderungen der Elektrode zurückführen darf, das Verfolgen des Aufsuchens von Knickpunkten in der Stromstärke-Anodenpotential-Kurve ist gestattet, über die Möglichkeit der Entladung von Anionen von Säuren einwandfrei zu entscheiden. Andere Wege zur experimentellen Klärung dieser Frage sind bisher noch ohne Ergebnis geblieben.

Unerwähnt liegen keine Gründe vor, die Möglichkeit der Entladung der Anionen von Sauerstoffsäuren zu leugnen. Im Gegenteil, es sind, wie wir weiter unten noch sehen werden, mancherlei anodische Erscheinungen bekannt, welche am besten durch die Annahme solcher Entladung und der weiteren Zersetzung der abgeschiedenen Ionen ihre Deutung finden.

Man ist daher allgemein geneigt, auch ohne strenge experimentelle Beweise, sich bei der von NERNST und GLASER gegebenen Vorstellungsweise zu bedienen, daß bei der sauren Anodenlösung eines Sauerstoffsalzes nur bei sehr kleiner Stromdichte die Sauerstoffentwicklung auf einer Entladung der hier nur in äußerst geringer Konzentration vorhandenen OH' des Wassers beruht, während bei höherer Stromdichte neben dieser Entladung diejenige der Anionen des Salzes einhergeht. Nimmt man an der Anode Vorgänge an, welche ganz analog sind den für die Zersetzung von Alkalisalzen an der Kathode von F. HABER und M. SACK nachgewiesenen, schon oben (S. 178, 199) erörterten Erscheinungen. Auch hier zeigte sich, daß die Entladung der in der alkalischen Kathodenlösung in winziger Konzentration vorhandenen H' des Wassers nur bei sehr kleiner Stromdichte dem Wasserstoffbedarf zu genügen vermag, und daß bei höherer Stromdichte stets neben der H' auch die Alkalimetallionen zur Entladung gelangen. Die dabei auf der Kathode nach S. ARRHENIUS, F. HABER und G. BREDIG entstehenden Alkalimetallamalgams sind gegenüber dem Wasser ähnlich unbeständige (zur freiwilligen Zersetzung geneigte) Systeme, wie es Anoden sind, auf welchen Anionen von Sauerstoffsäuren anodisch entladen sind (zur freiwilligen Sauerstoffentwicklung neigende Systeme). Das Auftreten der ersteren Systeme beruht, wie oben bemerkt, darauf, daß die Ionen des Wassers zwar sehr schnell, aber nicht unendlich schnell nachgebildet werden. Dieser Umstand wird daher auch an der Kathode, wenn es hier an OH' fehlt, das Auftreten unbeständiger Systeme bei hoher Stromdichte veranlassen. Aus saurer Lösung von Sauerstoffsalzen erfolgt

¹⁾ Zeitschr. phys. Ch. 45, 232 (1903); vgl. auch J. B. WESTHAVER, Zeitsch. physik. Ch. 65, 1905.

dann die anodische Sauerstoffentwicklung wesentlich durch die wasserzersetzernde Wirksamkeit der primär auf der Anode abgeschiedenen Anionen dieser Salze.

In stärker saurer Alkalisalzlösung ist man auch bei höherer Stromdichte berechtigt, an der Kathode nur die Entladung von H^+ anzunehmen. Analog kann man sich vorstellen, daß in stärker alkalischen Lösungen von Sauerstoffsalzen an der Anode nur OH^- -Entladung eintritt. Darin liegt wie auch in der Vorstellung, daß diese Anionen in saurer Lösung bei kleinster Stromdichte vor den Anionen der Salze entladen werden können, die Voraussetzung, daß in äquivalenter Konzentration von allen sauerstoffhaltigen Anionen die OH^- am leichtesten entladen sind. Gegen diese Annahme spricht bisher keine Erscheinung.

Für die Vereinfachung der theoretischen Vorstellungen empfiehlt es sich überall da, wo nicht besondere Gründe die Berücksichtigung der Entladung sauerstoffhaltigen Anionen zweckmäßig erscheinen lassen, von einer eingehenden Vorstellung über den Mechanismus der Sauerstoffentwicklung abzusehen und sich auf die Vorstellung zu beschränken, daß man in einer Elektrode, welche in einem anodischen Sauerstoffentwicklung erlaubenden Elektrolyten anodisch polarisiert wird, lediglich einen Träger von Sauerstoff erblickt, dessen Reaktionsfähigkeit durch das Potential der Anode gegeben ist.

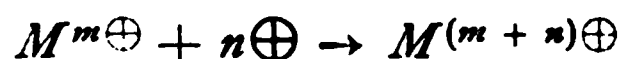
2. Anwendungen der elektrolytischen Oxydation.

a) Isomere Umwandlung von Ionen an der Anode.

Die Möglichkeit, an der Anode die positiven Ladungen von Kationen zu steigern bzw. die negativen Ladungen von Anionen zu vermindern und durch solche Oxydationsvorgänge isomere Umwandlungen von Ionen herbeizuführen, wird mannigfach benutzt. Wir sahen oben, daß diese Vorgänge mit großer Geschwindigkeit verlaufen, und sofern die Gleichgewichtspotentiale des Elektrolyten nicht negativer sind als die zum Beginn der anodischen Sauerstoffentwicklung erforderlichen Anodenpotentiale, sich mit theoretischer Stromausbeute fortführen lassen, bis die an der Anode eingetretene Verarmung an oxydierbaren Ionen so groß geworden ist, daß sie der Stromstärke nicht mehr genügen. Bei nicht zu hoher Stromdichte und guter Bewegung des Elektrolyten tritt dieser Punkt meist erst bei starker Erschöpfung des zu oxydierenden Ions im Elektrolyten ein. Die letzten Anteile desselben werden unter immer größeren, durch Sauerstoffentwicklung veranlaßten Stromverlusten oxydiert; die vollständige Oxydation einer bestimmten Ionenmenge verläuft also mit einer der theoretischen um so näher kommenden Gesamtstromausbeute, je höher die Anfangskonzentration ist, mit welcher sie zur Elektrolyse gelangt, und je mehr man gegen Schluß derselben die Stromdichte erniedrigt. Diese Oxydationen werden sehr oft in einem mit Diaphragma umschlossenen Anodenraum ausgeführt. Da die bewegende Wirkung der Sauerstoffentwicklung hier wegfällt, muß für besondere Rührvorrichtungen gesorgt werden.

α) Oxydation von Kationen.

Die elektrolytische Oxydation von Kationen im Sinne des Schemas

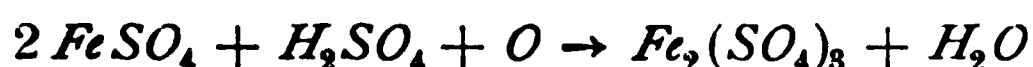


verläuft an unangreifbaren Anoden meist vollständig. Es können so die Ionen Fe^{2+} oder Mn^{2+} zu Fe^{3+} bzw. Mn^{3+} , Tl^+ zu Tl^{2+} , Pb^{2+} oder Sn^{2+} zu Pb^{4+} bzw. Sn^{4+} , Ce^{3+} zu Ce^{4+} usf. umgewandelt werden. Auch Cu^+ oder Au^+ , welche ja bei der elektrolytischen Reduktion dank der gleichzeitigen Abscheidung der betreffenden Metalle, nur bis zum Eintritt eines Gleichgewichtes aus Cu^{2+} bzw. Au^{3+} erhalten werden können, werden an einer unlöslichen Anode soweit oxydiert, als es die Fähigkeit der gedachten Gleichgewichte, sich in dem gerade vorliegenden Elektrolyten wiederherzustellen, erlaubt.

Bei der elektrolytischen Herstellung von Salzen der höheren Oxydationsstufe, ebenso wie bei der rein chemischen Durchführung solcher Vorgänge dafür zu sorgen, daß das an Ladungen bereicherte Kation auch die seinem Wertigkeitszuwachs entsprechende Anzahl von Anionen an der Anode findet. Es spielt sich an der Anode z. B. der Vorgang ab:

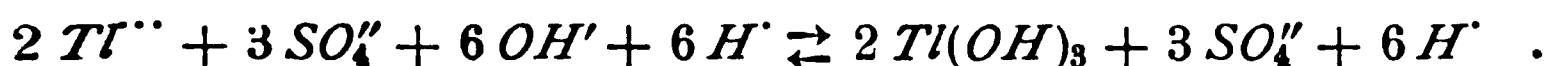
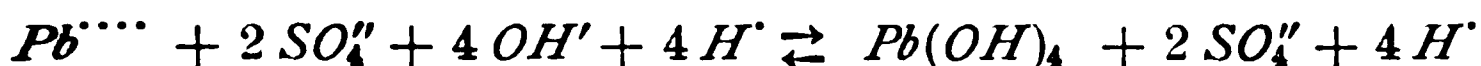


werden die dabei auftretenden OH' die bei der anodischen Entstehung von Fe^{+++} im Elektrolyten verbliebenen $2 H'$ neutralisieren. Das gegenüber einem Fe^{++} entstandene SO_4'' aber genügt einem Fe^{+++} nicht; es müßte daher, wenn kein weiteres SO_4'' vorhanden wäre oder hinzukäme, basisches Ferrisulfat entstehen. Um dies zu verhindern, fügt man der Anodenlösung hier freie Schwefelsäure hinzu und belüftet auch den Kathodenraum mit freier Säure. Anfangs- und Endzustand im Anodenraum sich abspielenden Vorgänge sind dann die durch die Gleichung:



Ausdruck gebracht. Es verschwindet also für jedes verbrauchte Äquivalent Stoff bei Oxydation von Kationen in Sulfatlösung 1 Äquivalent freie Schwefelsäure im Anodenraum. Auf 1 Äquivalent an der Anode freigemachten Sauerstoff bleibt aber 1 H' im Elektrolyten. Zugleich wandern, wenn wir die Überzahl der H' zu 0,8 annehmen, 0,8 H' aus und 0,2 Äquivalent SO_4'' ein, kommen also hierdurch 0,2 Äquivalente H_2SO_4 der Anodenlösung zu, wenn 1 Äquivalent in ihr verschwindet. Während bei Ausbleiben von Oxydationen die freie Säure im Anodenraum sich konzentriert, vermindert sie hier in unserem Anodenraum ihre Konzentration. Die Erscheinungen im Kathodenraum werden natürlich durch die Oxydationen in keiner Weise berührt, hier findet stets eine Verminderung der Konzentration der freien Säure statt (vgl. S. 66).

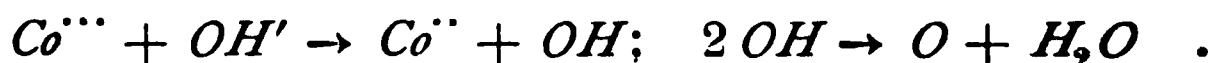
Im Anodenraum sorgt man, um den Verbrauch an Säure zu decken, stets mit einem Überschuß an dieser. Das hat aber noch einen weiteren Zweck: Es ist die Regel, daß hochwertige Ionen in wässriger Lösung dahin streben, ganz oder teilweise der starken Anhäufung von Ladungen zu entledigen, und zwar durch Wechselwirkung mit den Ionen des Wassers. Der eine Weg, auf welchem dies bei hoch geladenen Kationen geschieht, besteht darin, daß diese OH' des Wassers zu schwer löslichen Hydroxyden zusammentreten; z. B.



Die hydrolytische Wirkung führt zu einem Gleichgewicht; ein immer größerer Überschuß an vorhandener freier Säure verhindert immer vollständiger das Ausfallen von Hydroxyd und hält das anodisch entstandene Salz des hochwertigen Ions in Lösung. So findet der Vorgang der anodischen Bildung von Bleisuperoxyd, welcher ja zur elektroanalytischen Bleibestimmung benutzt wird (S. 245), in mäßig saurer Lösung vollständig statt, während in zu stark saurer Lösung beträchtliche Mengen von Plumbisalz in Lösung bleiben und an der Kathode zu Plumbosalz wieder reduziert werden. Dies geschieht namentlich bei Gegenwart geringer Mengen der starken Salpetersäure. Daß dagegen in 20 prozentiger Schwefelsäure von dem an der Anode aus Bleisulfat entstehenden Plumbisulfat nur sehr kleine Mengen der Hydrolyse zu Bleisuperoxyd entgehen, lehrten schon die früheren Betrachtungen über die Vorgänge im Bleisammler (S. 142). Soll man z. B. in einer Lösung von Thalliosulfat an der Anode Thallisulfat herzustellen, so bedarf es der Gegenwart eines Überschusses an freier Schwefelsäure, da sonst Thalliums sesquioxyd an der Anode sich niederschlägt.

Ein zweiter Weg, auf welchem hoch geladene Kationen mit OH' des Wassers in Wechselwirkung treten können, besteht darin, daß ein Teil der Ladung

der Kationen OH' zu freiem Sauerstoff entlädt; dieser Fall tritt ein bei den Salzen des dreiwertigen Kobalts:



Durch diesen Vorgang verschwindet ein gewisser Anteil der vom Stromelieferten Co^{+++} immer wieder. Seine Geschwindigkeit ist gegeben durch die Formel

$$-\frac{dx}{dt} = k c_{Co^{+++}} \cdot c_{OH'}$$

sie wird also durch Abnahme der OH' , bzw. durch Zunahme der freien Säure vermindert; ein Überschuß an solcher steigert daher auch hier die durch Elektrolyse unter gegebenen Umständen zu erreichende Konzentration an Kobaltisulfat.

Anwendungen finden diese Oxydationen von Kationen, wie eben erwähnt, in der Abscheidung von Bleisuperoxyd bei der Ladung des Bleisammlers oder zur elektroanalytischen Bleibestimmung.

Ähnlich wie Bleisuperoxyd bei der Elektrolyse von Bleisalzlösungen, entsteht in Manganosalzlösungen an der Anode Mangansuperoxyd bzw. ein Gemisch desselben mit Manganesquioxid. Die Darstellung der reinen, in ihrer Farbe sehr an die der Übermangansäure erinnernden Salze des Mn^{+++} durch Elektrolyse starker Lösungen von Manganosulfat ist bisher noch nicht mit Sicherheit durchgeführt, wesentlich wohl deshalb, weil es nicht gelang, das Fortschreiten des Vorganges über jene Oxydationsstufe hinaus bis zur Übermangansäure aufzuhalten¹⁾.

Die elektrolytische Oxydierbarkeit der Manganosalze zu höheren Verbindungsstufen des Mangans bzw. zum Mangansuperoxyd kann benutzt werden, um Oxydationsvorgänge zu beschleunigen²⁾, welche ohne Katalysatoren nur langsam und unvollkommen verlaufen würden. So wird z. B. eine Lösung von schwefliger Säure bei Gegenwart von Mangansalzen bei 0,0175 Amp/qcm an Bleianoden mit theoretischer Stromausbeute zu Schwefelsäure oxydiert, während ohne Mangansalze unter sonst gleichen Umständen die Ausbeute schlechter ist. Ähnlich wird Toluol durch eine immer wieder elektrolytisch regenerierte schwefelsaure Mangansalzlösung mit guter Ausbeute glatt zu Benzaldehyd oxydiert³⁾: $C_6H_5 \cdot CH_3 + 2 O \rightarrow C_6H_5 \cdot CHO + H_2O$, was ohne diese Salze durch unmittelbare Einwirkung des Elektrolytsauerstoffs kaum gelingt⁴⁾. Deren Wirkung beruht offenbar darauf, daß die höheren Oxydationsstufen des Mangans mit großer Geschwindigkeit viele Oxydationen ausführen, welche der anodisch entwickelte Sauerstoff selbst nur mit sehr viel kleinerer Geschwindigkeit durchführen könnte.

Eine sehr eigenartige Gruppe von superoxydartigen Körpern, deren chemische Natur noch ganz der Klarstellung bedarf, entsteht bei der Elektrolyse von Silbersalzlösungen an Platinanoden. Auf diesen, zumal an ihren Rändern, entstehen dabei bei gewöhnlicher Temperatur unter wechselnden Bedingungen der Elektrolyse schwarze Kristalle; diese enthalten ein sauerstoffreiches Silberoxyd, Ag_2O_3 oder Ag_3O_4 , daneben aber stets gewisse Anteile des im Elektrolyten vorhandenen Silbersalzes, welche ihnen ohne Zerstörung der ganzen Substanz nicht entzogen werden können. So entspricht die Zusammensetzung des aus starker Silbernitratlösung an der Anode vom Strom abgeschiedenen, schon 1804 von RITTER beobachteten Niederschlages der Formel Ag_7NO_{11} ⁵⁾; vermutlich stellt er die Verbindung $2 Ag_3O_4, AgNO_3$ vor. Aus Silberchlorat entstehen Kristalle $3 Ag_2O_3, AgClO_3$, welche bei längerem Waschen in $2 Ag_3O_4,$

¹⁾ K. ELBS, Zeitschr. Elektroch. 7, 260 (1900).

²⁾ C. F. BOEHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 117129 (1899).

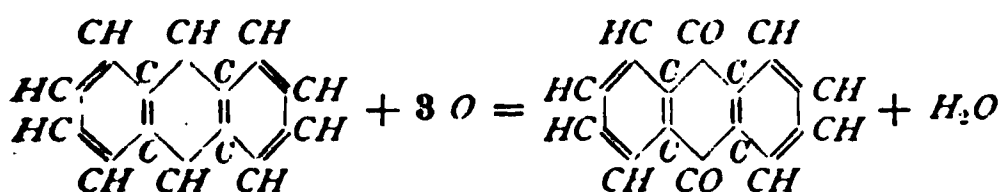
³⁾ W. LANG, Chem. Ind. 1904, 454.

⁴⁾ A. MERZBACH und J. F. SMITH, Zeitschr. Elektroch. 7, 455 (1901); K. PULS, Chem. Ztg. 25, 263 (1901).

⁵⁾ E. MULDER und J. HERINGA, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 15, 1 (1895); O. SELL, Zeitschr. anorg. Ch. 12, 89, 180; 24, 305; S. TANATAR, ebenda 28, 321 (1901).

H_2O_2 übergehen¹⁾. Auch aus den Lösungen von Silberfluorid, -sulfat oder -nitrat wurden analoge Stoffe erhalten. Diese Körper sind kräftige Oxydationsmittel, geben beim Erwärmen über 100° leicht Sauerstoff ab, der Körper $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$ z. B. 5 O unter Hinterlassung von $3\text{Ag}_2\text{O}$ und 1AgNO_3 , und erleiden ähnliche Zersetzung unter dem Einfluß des Wassers zumal in der Wärme.

Sehr leicht, und bei nicht zu starker Anreicherung des Oxydationsproduktes an Anode auch mit theoretischer Stromausbeute und mit einer über 90% zu steigern- Materialausbeute, erfolgt an Platin- oder Bleisuperoxydanoden die elektrolytische Oxydation des farblosen Cerosulfats $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ zum gelben Cerisulfat $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Dieses, durch ein hohes Oxydationspotential ausgezeichnetes Salz (s. o. S. 131), bewährt sich auch insofern als treffliches Oxydationsmittel, als es manche sonstigen Oxydationen organischer Verbindungen besonders glatt und ohne störende Nebenvorgänge auszuführen erlaubt. Da bei der Aufarbeitung des Monazitsandes, die für die Glühstrümpfe gebrauchten Thoriumsalze große Mengen von Cer abfallen, kann man die guten Eigenschaften des Cerisulfats als Oxydationsmittel ohne große Kosten auch technisch verwerten²⁾. Man führt mit ihnen z. B. die Oxydation des Anthrazens zum Anthrachinon



der Weise durch, daß man das Anthrazen in 20 prozentige Schwefelsäure, die 2% Cerisulfat enthält, unter lebhaftem Umrühren einträgt. Als Anode dient ein verbleites Gefäß, in welches, ohne daß ein Diaphragma nötig ist, die Kathode taucht. Bei $D_A = 0,05$ Amp/qcm und bei 70 bis 90° , zuletzt 100° und bis 3,5 Volt wird das Anthrachinon in fast quantitativer Ausbeute und in hoher Reinheit erhalten. Das Cerisulfat oxydiert das Anthrazen, und das entstehende Cerosulfat wird vom Strome mit großer Schnelligkeit in das Cerisulfat zurückverwandelt und dieses vom Anthrazen mit solcher Geschwindigkeit wieder verbraucht, daß der Elektrolyt während der Operation gar nicht die gelbe Farbe des Cerisulfats zeigt, bis deren Auftreten das Ende der Oxydation des angewandten Anthrazens ankündigt. Deshalb braucht auch hier, solange noch Anthrazen vorhanden ist, eine kathodische Reduktion des Cerisulfats nicht beachtet zu werden. In ganz der gleichen Weise kann Naphthalin zu Naphthochinon, Phenantren zum Phenantrenchinon oxydiert werden. Das Cerisulfat spielt bei diesen Oxydationen wieder die Rolle eines Katalysators. Ohne dasselbe wird an einer Platinanode Anthrazen, auch wenn es z. B. in Aceton bei Gegenwart von Schwefelsäure gelöst ist, nur unvollkommen und unter gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung, also bei viel höherem Anodenpotential, oxydiert³⁾, als wenn das bei jedem Potential entstehende Cerisulfat den Sauerstoff mit großer Geschwindigkeit an das Anthrazen überträgt.

Das Cerisulfat zersetzt sich in wässriger Lösung langsam in Cerosulfat und Sauerstoff; es kann daher das Cerosulfat nicht bis auf die letzten Anteile zu Cerisulfat elektrolytisch oxydiert werden. In sehr viel stärkerer Weise spielt die freiwillige Sauerstoffabgabe der höheren Oxydationsstufe eine Rolle bei der elektrolytischen Oxydation der roten Kobaltosalze zu den grünen Kobaltisalzen. Die große Zersetzlichkeit der einfachen Kobaltisalze macht andererseits gerade für sie die elektrolytische Darstellung besonders vorteilhaft, weil ja bei dieser die Oxydationsprodukte sich bilden ohne gleichzeitige Entstehung reduzierter Stoffe aus den angewandten Oxydationsmitteln, also von solchen auch nicht getrennt zu werden brauchen.

¹⁾ G. COFFETTI, Atti d. R. Ist. Veneto, 62, 2, 765 (1903).

²⁾ FARBERWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING, D. R. P. 152063 (1902) nach M. MOESTL.

³⁾ A. FONTANA und F. M. PERKIN, Chem. Centralbl. 1904, 2, 708.

Das Kobalti-Ion vermag, wie wir sahen, unter Sauerstoffentwicklung Wasser zu zersetzen, und das Oxydationspotential einer verdünnten Kobaltosulfatlösung liegt ein wenig über dem zum Beginn der Sauerstoffentwicklung aus saurer Lösung am glatten Platin erforderlichen Potential. Deshalb kann die elektrolytische Oxydation des Kobaltosulfats nicht ohne Sauerstoffentwicklung vor sich gehen. Diese erfolgt hier teils aus dem ganzen Elektrolyten, als sekundär, teils primär an der Anode. Steigt in der Lösung die Konzentration der Kobalti-Ionen, so muß die sekundäre Sauerstoffentwicklung zunehmen. Da zugleich auch die an der Anode vor sich gehende Sauerstoffentwicklung an Umfang wächst, ist wahrscheinlich, da das Platin der Anode die wasserzersetzende Wirkung des Kobaltisulfats katalytisch beschleunigt und gerade an der Anode dieses Salz in verhältnismäßig hoher Konzentration vorliegt.

Während der Entstehung des Kobaltisulfats vermindert sich die zur Erhöhung der Kobaltisalzkonzentration verwertete Stromarbeit also dauernd, bis schließlich die Stromausbeute an Kobaltisulfat auf den Wert Null herabgeht. Unterbricht man den Strom, so verschwindet allmählich alles im Elektrolyten von ihm erzeugte Kobaltisulfat unter Sauerstoffentwicklung von selbst wieder. Der vom Strom an der Anode in einer Kobaltosulfatlösung hervorgerufene Zustand ist also ein Zwangszustand, welcher nur dadurch eintreten kann, daß er mit größerer Geschwindigkeit gebildet werden als sich selbst zerstören kann.

Alle Einflüsse, welche die Geschwindigkeit der vom Kobaltisulfat ausgeübten wasserzersetzenden Wirkung vermindern, erhöhen die an diesem Salze erreichbare Konzentration, d. h. diejenige, bei welcher Gleichheit von dessen Nachbildung und Zersetzungsgeschwindigkeit eintritt. Für die Herstellung an Kobaltisulfatreicher Lösungen ist daher Anwendung niedriger Temperatur und tunlichst hoher Säurekonzentration besonders wichtig. Dadurch ist die Benutzung sehr starker Kobaltosulfatlösungen ausgeschlossen, da die Löslichkeit der Schwermetallsulfate durch Gegenwart von Schwefelsäure stark vermindert wird. Da die Herstellung der Kobaltisalze in Lösung immer nur bis zu einem gewissen Grenzwerte der Konzentration der Co^{+++} führt, wäre es auch gar nicht zweckmäßig, eine sehr konzentrierte Kobaltolösung zu ihrer Herstellung zu verwenden, weil deren Überführung in Kobaltisalz dann eine verhältnismäßig sehr unvollkommene wäre.

Die nachträgliche Abscheidung fester Salze aus den bis zum Höchstgehalt an Kobaltisulfat elektrolysierten Kobaltosulfatlösungen ist wegen ihrer Zersetzlichkeit untunlich. Festes Kobaltisulfat kann man bei der Elektrolyse nur dadurch erhalten, daß dieses Salz in starker Schwefelsäure schwer löslich ist und aus ihr zu kristallisieren beginnt, ehe es in der Lösung solche Konzentration erreicht, daß die Stromausbeute auf Null herabgeht. Einfache Kobaltisalze, bei denen gleiches nicht eintritt, sind in fester Form nicht abzuscheiden. Die Herstellung festen Kobaltisulfates gelingt sehr einfach, wenn man 8-*n*-Schwefelsäure als Lösungsmittel für Kobaltosulfat benutzt, damit bei 25° sättigt und solche Lösung unter allmählicher Abkühlung und dann dauernd bei 0° mit etwa 0,04 Amp/qcm an einer Platinanode elektrolysiert bis sie zu einem Brei grüner Kristallblättchen von $Co_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ gesteht²⁾.

Das mit einem Reinheitsgrad von etwa 90% zu erhaltende rohe Salz kann, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, zur Darstellung reiner Alaune des Kobalts benutzt werden.

Sehr viel beständiger als in Lösungen der einfachen Salze ist dreiwertiges Kobalt in denen seiner komplexen Salze, wie in $K_3CoC_2O_6$ oder $K_3Co(C_2O_4)_3$; die in diesen vorhandene sehr kleine Co^{+++} -Konzentration veranlaßt, daß diese Salze nicht mehr mit merklicher Geschwindigkeit Wasser zersetzen. Sie sind daher

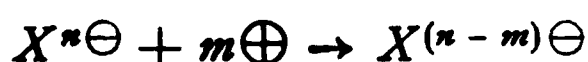
¹⁾ H. MARSCHALL, Journ. Chem. Soc. 60, 760 (1891).

²⁾ E. OBERER, Dissert. Zürich 1903.

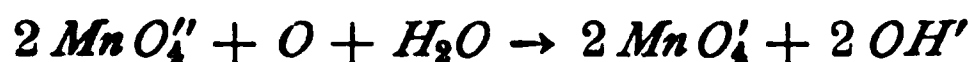
oder nur geringer anodischer Sauerstoffentwicklung elektrolytisch dargestellt und ihre Lösungen können ohne Zersetzung eingedampft werden. Namentlich für die Darstellung der Kobaltioxalate¹⁾ ist die Elektrolyse mit Vorteil angewandt worden. Man oxydiert starke Lösungen von Kaliumoxalat, welche mit Kaliumoxalat gesättigt sind, mit etwa 0,05 Amp/qcm an einer Platinanode und einer Tonzelle. Dabei wird neben den Co^{+++} auch ein Teil der oxalsauren Co^{+++} oxydiert; es scheidet sich daher der von diesen in Lösung gehaltene Anteil Kobaltooxalats aus, während ein anderer Teil desselben in Kobaltioxalat übergeht und in Lösung bleibt. Bei vorsichtigem Eindampfen der erhaltenen grünen Lösung kristallisiert das Salz $K_3Co(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ alsbald im Zustande der Reinheit aus.

β) Oxydation von Anionen.

Die nach dem Schema



laufende isomere Umwandlung von Anionen findet lediglich Anwendung bei der Oxydation von Salzen. Damit statt solcher nicht an der Anode die gerade den angewandten Fällen recht unbeständigen, freien Säuren entstehen, arbeitet man hier in alkalischer Lösung, kann also Eisen oder Nickel als Anodenmaterial verwenden. Der Kathodenraum ist durch ein Zementdiaphragma vom Anodenraum getrennt, und ist mit schwacher Alkalilauge zu beschicken; deren Konzentration wird hier durch die Ionenwanderung im Kathodenraum vergrößert; im Anodenraum wird sie daher (vgl. S. 66) verkleinert, wenn keine Oxydation stattfindet. Da der Eintritt einer solchen nun aber auf 2 zur Erzeugung von 1 Atom anodischen Sauerstoffs entladene OH' stets 2 OH' wieder erzeugt, z. B.



andererseits OH' aus dem Kathodenraum einwandern, so steigt im Anodenraum die Alkalikonzentration, wenn hier Oxydationen von Anionen stattfinden. Nehmen wir z. B. die Überföhrungszahl des OH' in KOH zu 0,75, so folgt, daß in einem Äquivalent Kali, welches auf 1 Äquivalent im Anodenraum verbrauchten Sauerstoffs frei wird, 75% der Anodenlauge und 25% der Kathodenlauge zugute kommen, wenn die Stromleitung durch das Diaphragma nur von den Ionen des Kaliumhydroxids bewirkt würde. Da aber stets auch Anionen der im Anodenraum vorhandenen Salze im Diaphragma anwesend sind, wird in Wirklichkeit die Alkalimenge im Kathodenraum größer, im Anodenraume kleiner sein als angegeben.

In sehr großem Maße technisch angewendet wird die elektrolytische Oxydation des Kaliummanganats zu Permanganat²⁾; der weitaus größte Teil (in Deutschland und Österreich wohl die Gesamtproduktion) dieses wichtigen Salzes wird schon seit längerer Zeit von einer Anzahl Fabriken elektrolytisch dargestellt, doch sind die Einzelheiten der befolgten Arbeitsweise nicht bekannt gegeben. Als Ausgangsmaterial dienende Braunstein wird durch Schmelzen mit Kaliumhydroxid unter der oxydierenden Wirkung des Luftsauerstoffs in grünes Manganat verwandelt. Die alkalische Lösung dieser Schmelze wird im Anodenraum oxydiert, welcher jedenfalls durch Zementdiaphragmen vom Kathodenraume getrennt ist. Bei mäßiger Stromdichte verläuft auch dieser Vorgang bei gewöhnlicher Temperatur mit theoretischer Stromausbeute. Da aber kurz vor der Vollendung der Oxydation freier Sauerstoff auftreten muß, ist die praktisch erreichte Stromausbeute etwa 95%. Die Spannung braucht wohl 4 Volt nicht wesentlich zu

¹⁾ F. KEHRMANN und M. PICKERSGILL, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 2324 (1891).

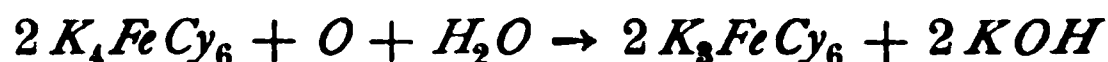
²⁾ Zuerst beschrieben von der CHEM. FABRIK AUF AKTIEN, VORM. E. SCHERING, D. R. P. 3782 (1884).

überschreiten¹⁾. Durch Eintragen neuen festen Manganats kann man den Elektrolyten im Anodenraum so weit an Alkali und an Permanganat anreichern, daß letzteres, in starken Alkalilösungen sehr schwer lösliche Salz auskristallisiert²⁾; ähnlich kann der anodisch oxydierte Elektrolyt auch durch Eindampfen auf Permanganat und starke Alkalilauge verarbeitet werden. Außer der groben Einfachheit in der Ausführung der Oxydation hat die elektrolytische Permanganatdarstellung gegenüber der früher z. B. durch Einleiten von Kohlensäure in Manganatlösung im Sinne der Gleichung:



bewirkten Umwandlung den zwiefachen Vorteil, daß nicht ein Teil des Manganats aufgeschlossenen Mangandioxydes zurückgebildet wird, und daß Alkalihydrat durch Übergang in Karbonat verloren geht. Bei der Elektrolyse wird alles nicht im Permanganat verbleibende Kali teils durch die Anreicherung desselben im Kathodenraum teils in den Mutterlauge, aus denen das Permanganat kristallisiert ist, wieder gewonnen zur Verwendung für neue Aufschlüsse.

Auch bei der Herstellung des Ferricyankaliums aus Ferrocyanidkalium ist die Technik von der früher gebrauchten, in der Einwirkung von Chlor auf die Lösung des letzteren Salzes bestehenden Darstellungsweise zum elektrolytischen Verfahren übergegangen. Der Vorgang:



verläuft bei der Stromdichte $D_A = 0,003$ Amp/qcm in gut bewegtem Elektrolyten mit theoretischer Stromausbeute, bis die bei 20° im Sättigungszustande 0,55 g in 1 Liter enthaltende Lösung von Ferrocyanidkalium auf 0,047 Mol (1,7 %) verbleibend gegangen ist³⁾. Unter einigen Verlusten an Stromausbeute wird man aber die vollständige Oxydation des gelben Blutlaugensalzes leicht erreichen und die Möglichkeit, nach beendeter Elektrolyse eine freies Kali enthaltende, von fremden Salzen freie Lösung des roten Blutlaugensalzes zur Kristallisation zu bringen.

Der glatte Verlauf dieser Oxydation ist sehr wesentlich bedingt durch die sehr komplexe Natur des Radikals $FeCy_6'''$, welches keine merklichen Mengen Cyanionen abspaltet. Ähnliche, aber weniger komplexe Anionen, wie $MnCy_6'''$ oder $CoCy_6'''$ werden, sobald freier Sauerstoff in ihren Lösungen anodisch auftritt, zerstört, indem die mit ihnen im Gleichgewicht befindlichen Cyanionen in die Bildung von Ammoniak und Kohlensäure der anodischen Oxydation unterliegen und höhere Oxyde von Mangan oder Kobalt an der Anode ausfallen. Die elektrolytische Oxydation von K_4MnCy_6 oder K_4CoCy_6 darf jedenfalls nicht über den Beginn der anodischen Sauerstoffentwicklung hinaus fortgesetzt werden.

γ) Oxydation von Kationen zu Anionen.

Eine besondere Art der elektrolytischen Oxydation bilden solche Vorgänge, bei welchen Kationen von niedriger Wertigkeit in Säureanionen verwandelt werden. So der Übergang von Manganosulfat in Übermangansäure⁴⁾ sowie derjenige

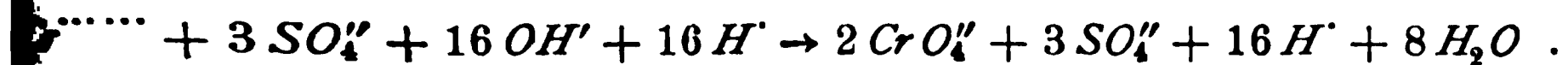
¹⁾ Trifft dies zu, so würde eine Pferdekraftstunde etwa 52 g Sauerstoff zur Oxydation des Permanganats liefern. Die FARBENFABRIKEN VORM. BAYER & CO. wollen (D. R. P. 119 800 [1900]) das Manganat durch Ozon zu Permanganat oxydieren. Da aber z. B. in den Ozeanographen von SIEMENS & HALSKE eine Pferdestärke stunde nur 20—25 g Ozon erzeugt, dieses aber immer nur mit einem Teil, meist nur mit $\frac{1}{3}$, seiner Sauerstoffatome oxydierend wirkt, so ist das Ozonverfahren zurzeit mit der Elektrolyse bei der Permanganatdarstellung nicht in Wettbewerb treten.

²⁾ SALZBERGWERK NEU-STASSFURT, D. R. P. 101 710 (1898).

³⁾ H. VON HAYEK, Zeitschr. anorg. Ch. 39, 240 (1904).

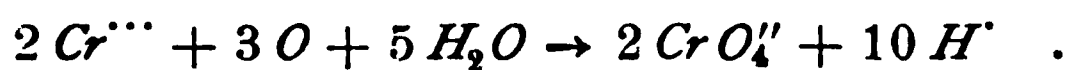
⁴⁾ K. ELBS, Zeitschr. Elektroch. 7, 261 (1900).

isulfates in Chromsäure gehören hierher. Namentlich der letztere Vorgang eingehend untersucht, und soll daher hier allein näher betrachtet werden. Er könnte seinen Verlauf sich im Sinne folgender Gleichungen vorstellen:



Nach würde Cr^{+++} zunächst zu Cr^{++++} oxydiert werden; diese sehr hochwertigen Ionen aber würden alsbald vollkommen durch das Wasser hydrolytisch in das Hexaradikal CrO_4'' überführt.

Es besteht nun aber die Tatsache, daß die Oxydation des reinen Chromsulfats am Platin ausbleibt²⁾ und zu ihrer Durchführung der Gegenwart des Bleisuperoxydes als Katalysator bedarf; ohne solchen muß also ihre Geschwindigkeit verschwindend kleine sein. Dadurch würde dieser Vorgang gegenüber anderen solchen eine Sonderstellung einnehmen. Deshalb formuliert man den Vorgang leicht einfacher durch Zusammenziehung obiger Gleichungen zu der folgenden:



Betrachtet, erscheint die elektrolytische Oxydation der Chromi-Ionen zu Chromsäure nicht mehr als ein auf isomerer Umwandlung von Ionen beruhender, sondern ein in der Erhöhung des Sauerstoffgehaltes von Ionen bestehender elektrolytischer Oxydationsvorgang. Da er aber so wie so seiner Eigenart nach eine besondere Behandlung erfordert, sei er an dieser Stelle erörtert.

Während an Platinanoden aus reiner saurer Chromsulfatlösung nur Sauerstoff sich entwickelt, kann die Stromausbeute bei der Herstellung der Chromsäure in solchen Lösungen bei Benutzung von Bleisuperoxydanoden¹⁾ auf annähernd 100% gesteigert werden. Die Wirksamkeit dieser Anoden besteht auch hier, ganz wie bei der Herstellung der Überjodsäure, in einer katalytischen Beschleunigung des Oxydationsvorganges, welche sich in einem Ersatz der Platinanode durch Bleisuperoxyd begleitenden Potentialverminderung bekundet²⁾.

Eine weitere Eigenart der elektrolytischen Chromsäurebildung erhellt aus obigen Gleichungen, welche lehren, daß bei ihr im Anodenraum freie Säure entsteht, und keine Säure verbraucht wird. Eine weitere Vermehrung erfährt die freie Schwefelsäure im Anodenraum durch die Wanderungserscheinungen und zwar auf Kosten der Säure im Kathodenraum.

Die Chromsäure findet mannigfache Anwendung als Oxydationsmittel in der organischen Chemie, besonders in sehr großem Maße in der Darstellung des für die Alizarinengewinnung erforderlichen Anthrachinons aus Anthrazen. Dabei geht die Chromsäure wieder in Chromisulfat über, falls die Lösung die notwendige Menge Schwefelsäure enthält:



Hierbei wird also die gleiche Menge Schwefelsäure wieder verbraucht, welche bei der anodischen Bildung der Chromsäure entstanden ist, während die durch die Ionenwanderung aus dem nur Schwefelsäurelösung enthaltenden Kathodenraum hinzugekommene Menge Schwefelsäure erhalten bleibt.

Die Elektrolyse gestattet nun in sehr einfacher Weise die auf anderem Wege nicht einfach und ökonomisch durchführbare Wiederherstellung der Chromsäure aus Chromsulfat, so daß diese dann zwischen der Anode und dem zu oxydierenden Körper als Sauerstoffüberträger zirkuliert.

Die einfachste Ausführung dieses Verfahrens bestände darin, daß man die oxydierende Substanz in die aus Kaliumbichromat und überschüssiger Schwefel-

¹⁾ REGELSBERGER, Zeitschr. Elektroch. 6, 308 (1899).

²⁾ Noch nicht veröffentlichte, im Dresdener Laboratorium ausgeführte Versuche von E. MÜLLER und M. SOLLER.

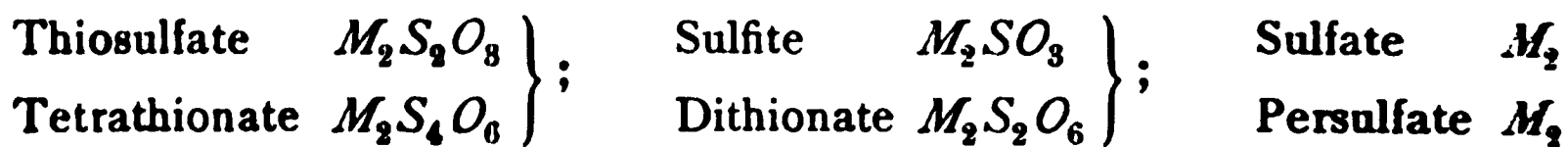
säure bezugsweise Oxydationslösung eintrüge und letztere zugleich zwischen den Elektroden elektrolysierte¹⁾. Dabei würde, wenn die zu oxydierende Substanz stets in gewissem Überschuß vorhanden wäre, die Chromsäure reduziert, das Chromsulfat dann an der Anode wieder oxydiert. Diese können aber nur dann glatt verlaufen, wenn die an der Anode zurück Chromsäure immer sofort durch die Reduktionsmittel im Elektrolyten v. würde. Im anderen Falle verbleiben Anteile von ihr eine gewisse Zeit Lösung, gelangen an die Kathode und werden hier reduziert. Das bedingt Stromverluste. In Wirklichkeit gestalten sich auch die Dinge in dieser Weise, da die Oxydationen mittels Chromsäure verhältnismäßig langsam verlaufen.

Man muß deshalb die Chromsäure unter Anwendung von Diaphragmen besonderen Apparaten regenerieren und in anderen zur Oxydation von Le. BLANC²⁾ hat dies Verfahren, nachdem ihm zusammen mit VILLEROY in Mettlach die Herstellung genügend säurefester Diaphragmen (vgl. S. 100) gelungen war, folgendermaßen durchgebildet: Die bei ihrer Einwirkung nische Substanzen zu Chromsulfat reduzierte Lösung, welche zweckmäßig 100 g Cr_2O_3 und 350 g H_2SO_4 in 1 Liter eingebracht wird, gelangt zur Elektrolyse zwischen Bleielektroden. Würde sie alsbald an die Anoden geführt, im Kathodenraum verdünnte Schwefelsäure sich befindet, so müßte sich durch die Ionenwanderung die Chromlauge bei jeder neuen Regenerierung an Säure anreichern auf Kosten von derjenigen der Kathodenabteile. Um dies zu vermeiden, benutzt man die aus den Oxydationsgefäßen kommende Chromlösung auch als Kathodenlauge und läßt sie zunächst die Kathodenabteile durchströmen. Dabei verliert sie an freier Schwefelsäure, welche an die Anodenabteile übertritt. Fließt alsdann die Lösung in der gleichen Richtung durch die Kathodenräume auch durch die Anodenabteile, so erhält sie, während sie hier oxydiert wird, auch die vorher verlorene Schwefelsäure zurück und gelangt mit dieser wieder in die Oxydationsgefäße. Auf diese Weise ist ein ganz kontinuierlicher Kreislauf möglich. Die Stromausbeute kann, da Elektrodenmaterial benutzt wird, zwischen 70 und 90 % gehalten werden. Die Spannung beläuft sich bei einer Stromdichte von über 0,03 Amp qcm auf 3,5 Volt.

(Ob dieses von den sehr große Alizarinmengen erzeugenden HOCHS. WERKEN in einer mit der Wasserkraft des Lech betriebenen Anlage in Gers. Großen ausgeführte Verfahren durch die scheinbar viel einfachere, von der Firma patentierte neuere Arbeitsweise mit Cerisulfat ersetzt werden kann, ist bekannt geworden.)

b) Polymerisation von Anionen.

Die Fähigkeit des Stromes, sauerstoffhaltige Anionen zu polymeren zu oxydieren, macht sich namentlich bei den Sauerstoffverbindungen des Selen und Tellur bemerkbar, bei welchen die Neigung zur Polymerisation mannigfach ist und z. B. durch folgende Paare von Salzen gekennzeichnet ist:

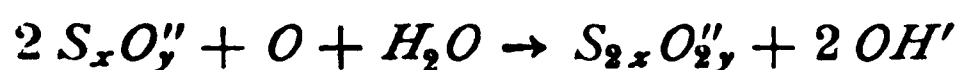
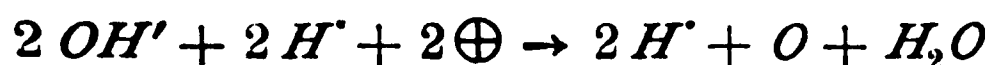


Von diesen können rein chemisch die Thiosulfate zu Tetrathionaten übergeführt, die Sulfite zu Dithionaten durch höhere Metalloxyde oxydiert werden, das gleiche kann elektrolytisch geschehen, während der Übergang der Persulfaten bisher nur mit Hilfe der Elektrolyse gelungen ist.

¹⁾ F. DARMSTÄDTER, D. R. P. 109012 (1897).

²⁾ Zeitschr. Elektroch. 7, 290 (1900). D. R. P. 103860 (1898).

Wie diese im Sinne der Gleichungen:



Die anodischen Vorgänge haben das Gemeinsame, daß in ursprünglich neutraler, vom Anodenraum abgegrenzter Anodenlösung die Neutralität vollkommen erhalten bleibt, wenn der durch die Entladung der OH' erzeugte Sauerstoff vollständig durch die Oxydation verbraucht wird. Aber schon, wenn gewisse kleine Anteile desselben an der Elektrode absorbiert bleiben, wird der Elektrolyt schwach sauer durch die Entladung des absorbierten Sauerstoffs zurückgelassenen H' , und sehr erheblich wird die Ansäuerung, wenn freier Sauerstoff entweicht. Läßt man aber Anoden- und Kathodenflüssigkeit sich frei miteinander mischen, so wird ein ursprünglich neutraler Elektrolyt durch die in Rede stehenden Oxydationsvorgänge schwach sauer, weil das an der Kathode entstehende Alkali hier keine oder wenigstens nicht so große Menge äquivalente, von der Anode kommende freie Säure vorfindet. Die einzelnen Vorgänge je nach der chemischen Natur der an der Anode verschwindenden und entstehenden Stoffe mannigfache Unterschiede auf. Die elektrolytische Oxydation des Natriumthiosulfates zum Tetrathionat¹⁾:



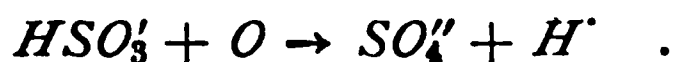
Bei anodischer Polarisierung einer in reine Thiosulfatlösung tauchenden Platinelektrode ist der geringste Potential erfordernde Vorgang; er verläuft quantitativ, solange keine Einflüsse da sind, welche das Thiosulfat oder das Tetrathionat verändern. Gegen weitere Einwirkung von elektrolytischem Sauerstoff ist letzteres recht beständig, dagegen unterliegt es in schwach alkalischer Lösung einer hydrolytischen Spaltung, deren Anfangszustand wahrscheinlicher Endzustand durch die Gleichung:



beschrieben werden kann. Es wird dabei Thiosulfat zurückgebildet, und es tritt das sehr leicht zu Sulfat oxydierbare Trithionat; in alkalischer Lösung tritt an der Anode also aus Thiosulfat neben bzw. an Stelle von Tetrathionat Trithionat. Ist andererseits die Lösung schwach sauer, so entsteht nach



Trithionat. Dieses wird vom Elektrolytsauerstoff leicht und zwar schon mit den bei der Thiosulfatoxydation herrschenden Anodenpotentialen von $-0,47$ bis $-0,67$ Volt zu Sulfat oxydiert:



Bei der Oxydation kommt also zu den bei der Abscheidung von $1 O$ verbleibenden beiden H' noch ein drittes, die Lösung wird stärker sauer, die Bildung von Sulfat (neben Trithionat) begünstigt sich also selbst.

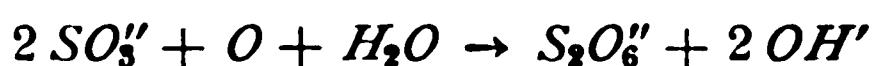
Daraus folgt, daß die elektrolytische Bildung von Tetrathionat nur in ganz neutraler Lösung erfolgen kann und gegen Änderungen der Neutralität sehr empfindlich ist. Man kann den Vorgang daher nur unter Umständen verfolgen, in denen es gänzlich ausgeschlossen ist, daß kathodisches Alkali in den Anodenraum gelangt, also z. B. durch Einschaltung zweier Diaphragmen zwischen Kathode und Anode und häufiges Neutralisieren bzw. Erneuern der zwischen den Diaphragmen befindlichen Lösung. Schwerer auszuschließen ist die Entstehung freier Säure an der Anode, da der Elektrolytsauerstoff auch trotz der katalytischen Beschleunigung durch eine platinisierte Anode (vgl. S. 456) selbst bei kleiner Stromstärke nicht so schnell zur Tetrathionatbildung verbraucht wird, wie er entsteht,

¹⁾ J. C. THATCHER, Zeitschr. phys. Ch. 47, 641 (1904).

und daher sich in der Elektrode ansammelt, deren Potential steigend u in der Lösung lassend. Ein Zusatz von etwas Calciumkarbonat zum Elekt vermindert diese Störungen.

Noch günstiger aber wirkt eine Spur Jodkalium. Da nämlich die Re $J_2 + 2 Na_2S_2O_3 \rightarrow 2 NaJ + Na_2S_4O_6$ sehr viel rascher als diejenige des trolytsauerstoffs verläuft und bei den zur Thiosulfatoxydation erforderlichen tialen der Strom auch Jodionen entlädt, so halten diese, da sie unter Erz von Tetrathionat immer schnell wieder zurückgebildet werden, eine überrei Abscheidung von Sauerstoff hintenan. Das Jodkalium wirkt hier also als l sator für die Tetrathionatbildung und hält das Anodenpotential niedrig. $1/25$ -n- $Na_2S_2O_3$ -Lösung, welche durch KJ $1/1600$ -normal ist, kann so b zum Verschwinden des Thiosulfates oxydiert werden, ohne daß mehr als des Thiosulfatschwefels in Sulfat übergehen. Dazu ist aber stets eine sehr Stromdichte, also langdauernde Elektrolyse erforderlich. Da aber eine k trierte Tetrathionatlösung schon durch die Hydroxylionen des Wassers i schneller hydrolysiert wird, je stärker sie ist, so kann die Elektrolyse zur Herstellung festen Tetrathionats sondern höchstens zur Bereitung verd Lösungen dieses Salzes dienen.

Die elektrolytischen Oxydation der schwefligsauren Salze z thionaten¹⁾ erfolgt stets gleich der entsprechenden, rein chemischen Oxy unter gleichzeitigem Auftreten von Sulfaten, da von den beiden für das S möglichen Oxydationsvorgängen:



der erstere das niedere Anodenpotential erfordert, doch gehen beide noch den zur Entwicklung von freiem Sauerstoff nötigen Potentialen vor sic Oxydation des Sulfites erfolgt also insgesamt mit theoretischer Stromaus und je höher das Anodenpotential ist, ein um so größerer Anteil des Stromes Dithionat. Schon in den allgemeinen theoretischen Erörterungen (S. 453) gezeigt, wie man sich hier der künstlichen Steigerung des Anodenpotentia platinierter Platin durch Sauerstoffbeladung bedient, um die Anode zur Dith bildung zu befähigen; an frisch platinierter Anode wird bei $-0,32$ bis $-0,3$ das Sulfit glattauf zu Sulfat oxydiert, an anodisch gut vorpolarisierter Anod $-0,64$ bis $-0,78$ Volt, aber werden 47% des Stromes zur Dithionaterzeugung braucht. Etwa die gleiche Stromausbeute an Dithionat kann an vorpolaris glattem Platin erhalten werden; eine weitere wesentliche Steigerung aber ist nicht gelungen. Ein Verlust an Dithionat durch weitere Oxydation tritt nie Da sowohl das Sulfit wie das Dithionat der Reduktion nicht unterliegen, kan die Oxydation des Sulfits ohne Diaphragma vornehmen. Im Elektrolyter steht dabei, in dem Maße als sich Dithionat bildet, auch freies Alkali; verändert keinen der an den Vorgängen beteiligten Stoffe, und beeinflusst jene selbst nicht. Dagegen ist vorhandene Säure der Dithionatbildung schä Bisulfite, also die Anionen HSO_3' , geben unter keinen Umständen Dith Deshalb hört die Dithionatbildung bei sehr hoher Stromdichte sowie beim treten von anodischer Sauerstoffentwicklung in sehr verdünnten Sulfitlösunge denn in beiden Fällen ist die Lösung um die Anode sauer. Das schön kri sierende Natriumdithionat $Na_2S_2O_6$, $2 H_2O$ kann man also elektrolytisch stellen, indem man eine neutrale oder alkalische, kalt gesättigte Lösung Natriumsulfitlösung mit einer vorher in Natronlauge gut vorpolarisierten, nierten Anode gegenüber beliebigen Kathoden und etwa mit $D_A = 0,01$ Am elektrolysiert, bis das Sulfit nahezu verschwunden ist. Da auch eine starke

¹⁾ A. FRIESSNER, Zeitschr. Elektroch. 10, 265 (1904).

Der Abfall der Sulfitkonzentration der Dithionatbildung keinen wesentlichen Abbruch, wahrscheinlich weil die dadurch gegebene Steigerung des Anodenpotentials die an sich schädliche Wirkung der Konzentrationsverminderung wieder ausgleicht, so verläuft die Dithionatbildung mit wenig veränderter Stromausbeute bis zur Erschöpfung des Sulfits. Im Elektrolyten wird nach Schluß der Elektrolyse durch Erwärmen mit etwas Wasserstoffsuperoxyd der Rest des Sulfits in Sulfat verwandelt. Nach dem Eindampfen bis zur beginnenden Kristallisation kann man in reichlicher Menge die abgeschiedenen Kristalle des Dithionats von ganz anders gestalteten und leicht verwitternden des Natriumsulfats trennen. Die Oxydation der Schwefelsäure und ihrer Salze zur Überschwefelsäure und deren Salzen ist ausschließlich mit Hilfe der Elektrolyse möglich. Die Darstellung der Überschwefelsäure bei der Elektrolyse der Schwefelsäure wurde zuerst von BERTHELOT¹⁾ beobachtet, und F. RICHARZ²⁾ ermittelte die für ihr Aufkommen günstigsten Bedingungen. Die Darstellung kristallisierter Persulfate geschah zuerst durch HUGH MARSHALL³⁾.

Von Wichtigkeit für die Beurteilung der elektrolytischen Entstehung zumal der freien Überschwefelsäure ist die genaue Kenntnis ihres chemischen Verhaltens, deren Klarlegung wir vor allem A. v. BAEYER und V. VILLINGER⁴⁾ verdanken.

Von der Schwefelsäure und ihren Salzen unterscheiden sich die überschwefeligen Verbindungen dadurch, daß sie weder von Baryum- noch von Bleisalzen gefällt werden, da die Persulfate von Baryum und Blei leicht löslich sind, und da sie eine kräftige oxydierende Wirkung z. B. auf Ferrosalze ausüben, worauf auch ihre analytische Bestimmung gründet⁵⁾. Aus Jodkaliumlösungen dagegen scheiden sie nur sehr langsam Jod ab.

Die Überschwefelsäure $H_2S_2O_8$ ⁶⁾ kann als eine vom Wasserstoffsuperoxyd ableitende Disulfosäure $HO \cdot SO_2 \cdot O \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$ betrachtet werden.

Eine wichtige Umwandlung erfährt die Überschwefelsäure durch Schwefelwasserstoff: Übergießt man Kaliumpersulfat mit konzentrierter Schwefelsäure, so zeigt, wie H. CARO⁷⁾ gefunden hat, die Flüssigkeit die der Überschwefelsäure abgehende oxydierende Eigenschaft, Anilin zu Nitrosobenzol zu oxydieren. Die in ihr jetzt vorhandene freie Säure, die Carosche Säure, wird durch Baryumkarbonat sofort zerstört, kann aber durch Monobaryumphosphat von der überschüssigen Schwefelsäure getrennt werden⁸⁾. So gelangt man zu einer, freie Phosphorsäure enthaltenden Lösung der neuen Säure; in reinem Zustande ist sie ebensowenig wie die Überschwefelsäure darzustellen, aber das Verhältnis ihres Oxydationswertes zu der aus ihr erhaltenden Menge SO_3 ergibt für sie die Formel $H_2SO_5 = HO \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$ ⁹⁾. Die Carosche Säure ist danach eine Monosulfosäure des Wasserstoffsuperoxyds und als solche einbasisch. Außer durch ihr Verhalten gegen Anilin unterscheidet sie sich von der Überschwefelsäure dadurch, daß sie sehr rasch, diese aber nur sehr langsam, Jod aus Jodkaliumlösungen abscheidet. Dadurch können beide Säuren nebeneinander angenähert bestimmt werden.

¹⁾ Compt. rend. 86, 20, 71, 277, (1878); 90, 269, 331, (1880); 112, 1481 (1891).

²⁾ Wied. Ann. 24, 183 (1885); 31, 912 (1887).

³⁾ Journ. Chem. Soc. 59, 771 (1896).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 34, 853 (1901); s. dort auch die Würdigung der Anteilnahme von M. TRAUBE an der Feststellung dieser Verhältnisse.

⁵⁾ M. LE BLANC und M. ECKARDT, Zeitschr. Elektroch. 5, 355 (1899).

⁶⁾ Über die Molekulargröße der Persulfate s. Chem. Ztg. 16, 838 (1892), G. BREDIG, Zeitschr. phys. Ch. 12, 230 (1893), G. MOELLER, ebenda 12, 555 (1893).

⁷⁾ Zeitschr. angew. Ch. 1898, 845.

⁸⁾ Vgl. M. TRAUBE, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 1765 (1891).

⁹⁾ Diskussion über die Formeln H_2SO_5 und $H_2S_2O_8$ s. H. E. ARMSTRONG und T. M. LOWRY, Chem. News 85, 193 (1902); T. S. PRICE, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 291 (1902), Journ. Chem. Soc. 83, 543 (1903); M. MUGDAN, Zeitschr. Elektroch. 9, 719, 980 (1903).

Der Übergang der Überschwefelsäure in Carosche Säure ist eine starke Schwefelsäure bewirkte Hydrolyse:



Er erfolgt um so rascher, je stärker die Schwefelsäure ist, bleibt aber in reiner wässriger Lösung von Überschwefelsäure nicht ganz aus, ist dort so langsam, daß letztere Säure in schwefelsäurefreier Lösung als sehr beständig erscheint. In etwa 40prozentiger Schwefelsäure dagegen geht sie bei 0° bei in zwei Tagen fast ganz in Carosche Säure über.

Letztere ist in verdünnter, wässriger Lösung tagelang bei gewöhnlicher Temperatur fast völlig haltbar; ein Zusatz von Schwefelsäure aber beschleunigt sehr die weitere Hydrolyse dieser Säure zu Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure: $HO \cdot O \cdot SO_2OH + H_2O \rightleftharpoons HO \cdot SO_2 \cdot OH + HO \cdot OH$. Als zu einem Gleichgewicht führend muß dieser Vorgang angesehen werden, da auch Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd Carosche Säure entsteht.

Vom Wasserstoffsuperoxyd unterscheiden sich seine Sulfosäuren dadurch, daß sie in reiner Form in wässriger Lösung weder wie jenes sofort Titansäurelösung bräunen noch Permanganat entfärben. Sofern durch Hydrolyse aus ihm Wasserstoffsuperoxyd entsteht, müssen auch dessen Reaktionen allmählich in den Lösungen dieser Säuren hervortreten.

Eine weitere Zersetzung endlich erfahren sowohl die Überschwefelsäure als ihre Salze in wässriger Lösung, nämlich in Schwefelsäure bzw. Sulfate und Sauerstoff:



Bei gewöhnlicher Temperatur verläuft dieser Vorgang noch sehr langsam. Ammonium- oder Kaliumpersulfat können bei 30°, bei raschem Arbeiten sogar bei 50°, ohne nennenswerten Sauerstoffverlust in gesättigte, wässrige Lösung übergeführt und aus diesen durch starke Abkühlung umkristallisiert werden. Bei höherer Temperatur aber wird die Sauerstoffentwicklung recht lebhaft. Die überschwefelsauren Verbindungen stellen also wieder einen Zwangszustand dar, welcher durch den elektrolytischen Sauerstoff hervorgerufen wird, und nur durch eine Zeit bestehen kann, daß er — mäßige Temperatur vorausgesetzt — mit sehr großer Langsamkeit von selbst in die bei seiner Herstellung verbrauchten Stoffe, SO_4^{2-} und O , zurückzerfällt. In fester Gestalt sind die Persulfate des Ammoniums und Kaliums beliebig lange unveränderlich, andere zerfallen aber dann allmählich, wie z. B. das Kristallwasser enthaltende Baryumpersulfat, welches im Laufe von Wochen in Sauerstoff, Baryumsulfat, Schwefelsäure und Carosche Säure sich umwandelt.

Da alle Zersetzungen der überschwefelsauren Verbindungen bei hohen Temperatur sehr beschleunigt werden, muß man bei ihrer elektrolytischen Darstellung großen Wert auf Innehaltung niedrigerer Temperatur legen. Ferner hat sich ergeben, daß, wie es in der Natur des in diesen Verbindungen vorliegenden Zwangszustandes liegt, zu ihrer Gewinnung ein möglichst hohes Anodenpotential sehr günstig ist. Die Oxydation der Sulfationen erfolgt erheblich schwerer als die Sauerstoffentwicklung und ist stets von dieser begleitet. Die Erzeugung überschwefelsaurer Verbindungen geschieht daher am besten an ganz glatten vorher ausgeglühten Platinanode¹⁾ und bei hoher Stromdichte; auch mit Rücksicht auf das Anodenpotential ist die Benutzung niedrigerer, zum mindesten unter 30° liegender Temperaturen²⁾ von Wichtigkeit. An rauhem Platin oder am Iridium ist die Persulfatbildung gering, am Palladium und platinieren Platin bleibt sie fast völlig aus³⁾. Ähnliche Wirkung hat die Gegenwart freien Alkalis an der glatten Platinanode.

¹⁾ F. RICHARZ, a. a. O.; K. ELBS und O. SCHÖNHERR, Zeitschr. Elektroch. 2, 250 (1898).

²⁾ M. G. LEVI, Zeitschr. Elektroch. 9, 427 (1903).

³⁾ A. BÜLTEMANN, Dr. Ing.-Dissertation Dresden, 1905.

Begünstigt wird im allgemeinen die Oxydation des Sulfatanions durch geringe Konzentration der zu elektrolysierenden Sulfatlösung. Dazu kommen noch andere Einflüsse, wie die schon oben erwähnten der Cl' oder F' , (57) und endlich der merkwürdige Umstand, daß die Persulfatbildung in den Lösungen der Sulfate gewisser Metalle oder Metallradikale mit oft weit besserer Stromausbeute erfolgt als unter sonst gleichen Bedingungen in Schwefelsäure¹⁾. Der Einfluß z. B. des Ammoniumsulfats kennzeichnen folgende Angaben:

Stromstärke 2,5 Ampere, 50 ccm Anodenlösung					
$D_A = 1$ Amp/qcm			$D_A = 0.5$ Amp/qcm		
g H_2SO_4 in 1 Liter		Stromausbeute	g H_2SO_4 in 1 Liter	Stromausbeute, wenn die SO_4'' zugegen sind.	
an NH_4 gebunden	frei			in $(NH_4)_2SO_4$	in H_2SO_4
—	494	45,0 %	80	11,1 %	0,0 %
83	411	62,0 %	160	37,2 %	0,5 %
165	329	69,5 %	240	59,1 %	1,0 %
247	247	75,1 %	320	73,8 %	4,4 %
329	165	73,8 %	400	82,2 %	15,3 %
etwa 400	83	85,0 %			

Ähnlich starken Einfluß wie NH_4' hat auch K' , Ni'' und vielleicht Al''' , während die Stromausbeute an Persulfat in den Sulfatlösungen von Mg'' gar nicht, von Na' nur wenig höher liegt als in freier Schwefelsäure. Worauf diese Einflüsse beruhen ist zurzeit noch unerforscht.

An der Kathode werden die überschwefelsauren Verbindungen leicht reduziert; man stellt sie daher meist unter Benutzung eines Diaphragmas dar; in annähernd neutral gehaltener Sulfatlösung kann man sich erfolgreich auch des Chromatsatz zur Verhütung der Reduktion bedienen²⁾.

Die freie Überschwefelsäure entsteht in etwas reichlicherer Menge erst in mäßig starker Schwefelsäure; eine erhebliche Steigerung der Stromdichte kann auch in schwächerer Säure hervorrufen. Folgende Angaben³⁾ belegen dies:

Gewicht der Schwefelsäure bei gew. Temperatur	g H_2SO_4 in 1 Liter	Zur Bildung von Überschwefelsäure verwendeter Stromanteil		
		$D_A = 0,05$ Amp/qcm	0,5 Amp/qcm	1,0 Amp/qcm
1,15	239	—	—	7,0 %
1,20	328	—	4,4 %	20,9 %
1,25	418	—	29,3 %	43,5 %
1,30	510	1,8 %	47,2 %	51,6 %
1,35	605	3,9 %	60,5 %	71,3 %
1,40	702	23,0 %	67,7 %	75,6 %
1,45	798	32,9 %	73,1 %	78,4 %
1,50	896	52,0 %	74,5 %	71,8 %
1,55	996	59,6 %	66,7 %	65,3 %
1,60	1096	60,1 %	63,8 %	50,8 %
1,65	1202	55,8 %	52,0 %	—
1,70	1312	40,0 %	—	—

1) K. ELBS und O. SCHÖNHERR, Zeitschr. Elektroch. 2, 247 (1895).
2) E. MÜLLER und O. FRIEDBERGER, Zeitschr. Elektroch. 8, 230 (1902).
3) K. ELBS und O. SCHÖNHERR, Zeitschr. Elektroch. 1, 419 (1895).

Mit steigender Konzentration der Schwefelsäure erlangt, wie man sie Stromausbeute an Überschwefelsäure einen Höchstwert. Dies beruht darauf, daß in konzentrierterer Schwefelsäure die Umwandlung der Übersäure in Carosche Säure mit immer größerer Geschwindigkeit, also zu immer größeren Teil schon während der Elektrolyse stattfindet. Die Carosche Säure aber zerfällt ihrerseits bei Gegenwart starker Schwefelsäure langsamer Bildung von H_2O_2 , welches als regelmäßiger Begleiter der Bildung von Überschwefelsäure auftritt, wenn die Konzentration der Schwefelsäure 60% übersteigt. Dieser Körper wird aber an der Anode vom Strom zerstört unter Entweichen von doppelt so viel Sauerstoff als der Stromstärke entspricht (S. 191). Es muß die Stromausbeute an aktivem Sauerstoff in der Lösung wieder abnehmen, wenn während der Elektrolyse Carosche Säure reichlicher entsteht. Mittelbar an der Anode während des Stromdurchganges die Konzentration der Schwefelsäure wie der Überschwefelsäure bei hoher Stromdichte beibehalten, so ergibt es sich als notwendig, daß bei gesteigerter Stromdichte der Höchstwert der Ausbeute bei immer niederem H_2SO_4 -Gehalt des Elektrolyten erreicht wird.

Die zeitliche Umwandlung der Überschwefelsäure in Carosche Säure und nach der Elektrolyse zeigt die folgende Übersicht²⁾:

Konzentration der Schwefelsäure	Dauer der Elektrolyse	Von dem aktiven O der Lösung sind vorhanden		
		nach Stunden	als H_2SO_5	als H_2SO_4
55 %	$\frac{1}{2}$ Stunde	0	77,34 %	22,66
		12	90,62 %	9,38
40 %	1 Stunde	0	17,37 %	82,63
		12	83,81 %	16,19
20 %	1 Stunde	0	15,94 %	84,06
		12	23,08 %	76,92

Man gelangt also auch durch Elektrolyse von starker Schwefelsäure zu Caroschen Säure, zumal, wenn man die elektrolysierte Säure einige Zeit sich überläßt³⁾. Doch dürfte hierbei die Carosche Säure stets ein Umwandlungsprodukt primär entstandener Überschwefelsäure sein.

Da mit der Entstehung der Caroschen Säure Rückbildung von Schwefelsäure und Verluste an Stromausbeute zusammenhängen, so folgt, daß je weicher Überschwefelsäure sich anreichert, je schneller sie also in Carosche Säure übergeht, um so geringer die Stromausbeute werden muß, und eine gegebene Menge von Schwefelsäure nur unvollkommen in eine solche von reiner Überschwefelsäure verwandelt werden kann. Auch für eine möglichst weitgehende Überführung von Überschwefelsäure wird eine mittlere Konzentration derselben besonders geeignet sein. So fanden ELBS und SCHÖNHERR⁴⁾, daß bei der Elektrolyse einer 0,3% anfangs 400 g H_2SO_4 in 1 Liter enthaltenden Anodenlösung die Stromausrüstung auf 3% zurückgegangen war, als 510 g $H_2S_2O_8$ und 129 g H_2SO_4 in der Anodenlösung vorhanden waren, während in einer Säure von anfangs 20% H_2SO_4 in 1 Liter bei $D_A = 1,0$ Amp/qcm ein Gehalt von 206 g H_2SO_4 pro Liter nicht überschritten wird. Im Gegenteil, bei weiter fortgesetzter Elektrolyse nimmt der aktive Sauerstoff der Lösung wieder ab, weil durch die Wanderungen die Konzentration der Schwefelsäure im Anodenraume dauernd abnimmt. Um von Schwefelsäure freie Überschwefelsäure zu erhalten, verreibt man

¹⁾ BERTHELOT und RICHARZ a. a. O.

²⁾ A. v. BAEYER, und V. VILLINGER a. a. O.

³⁾ Vgl. D. R. P. 110249 (1898) der BADISCHEN ANILIN- UND SODAFABRIK.

⁴⁾ A. a. O. 2, 245 und 1, 471.

g, wie sie bei der ersteren Elektrolyse erhalten wird, bei 0° mit Baryum-
sulfat, wobei alle Schwefelsäure gefällt wird und kein Baryum in Lösung geht.
Sulfat enthält solche Lösung auch etwas Carosche Säure; um tunlichst
Überschwefelsäure zu erhalten, setzt man eine Lösung von Baryumpersulfat
zur gerade erforderlichen Menge Schwefelsäure um.

Wesentlich leichter und einfacher gestaltet sich, wie schon gesagt, die
elektrolytische Darstellung überschwefelsaurer Salze. Die Stromausbeute an
Sulfat steigt stets mit der Konzentration der Sulfate an, hat also für gesättigte
Lösungen ihren Höchstwert. Da das Ammoniumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur
sowohl in konzentrierter Lösung erhalten wird, und auch dieses Salz
Persulfatbildung sehr begünstigt, und andererseits das Ammoniumpersulfat auch
kristallisiert, so stellt man mit Vorliebe dieses Salz der Überschwefelsäure
dar. Dazu bedient man sich einer bei etwa 18° gesättigten Lösung von sehr
reinem $(NH_4)_2SO_4$, welche man in einer Tonzelle an einem glatten Platindraht
elektrolysiert, während im Kathodenraum als Elektrolyt Schwefelsäure von etwa
18 g H_2SO_4 in 1 Liter und als Kathode eine die Anodenzelle umgebende, die
auf 15 bis 20° haltende Kühlschlange aus Bleirohr vorhanden sind. Im
Anodenraum kristallisiert Ammoniumpersulfat aus und wird von Zeit zu Zeit ent-
nommen, während zugleich die Lösung immer wieder durch Eintragen von Ammonium-
sulfat damit gesättigt wird. So wird ein durch etwa 5% Sulfat verunreinigtes Per-
sulfat mit einer Stromausbeute von mehr als 70% erhalten. Mit etwa gleicher
Stromausbeute, aber unter sehr erheblicher Spannungsersparnis stellt man das
Sulfat zwischen einem glatten Platinblech als Anode und Platindrahtgittern als
Kathoden mit $D_A = 0,5$ Amp/qcm dar, indem man ohne Diaphragma arbeitet
und durch Chromatzusatz die Reduktion vermeidet. Hierbei entsteht in dem
Elektrolyten, als der Vorgang $2SO_4'' + O + H_2O \rightarrow S_2O_8'' + 2OH'$ fortschreitet, freies
Ammoniak. Dies wird aber vom Strome alsbald zu Stickstoff oxydiert. Um die
durch veranlaßten Ausbeuteverluste an Persulfat zu vermeiden, muß man den
Elektrolyten von Zeit zu Zeit ansäuern, und dabei eine zu große, die einer
0-normalen Säure überschreitende Säurekonzentration vermeiden, da sie die
Wirkung des Chromats beeinträchtigen würde.

Auch das Kaliumpersulfat ist viel schwerer löslich als das Kaliumsulfat, und
scheidet sich aus starken Lösungen dieses Salzes so vollständig ab, daß die darin
bleibende Persulfatmenge bei sehr hoher kathodischer Stromdichte nur ganz
unbedeutende Stromverluste durch Reduktion veranlaßt. Da Kaliumbisulfat viel
leichter löslich ist als das neutrale Sulfat und auch die bei diesem erforderliche
starke Ansäuerung unnötig macht, stellt man das Kaliumpersulfat zweckmäßig durch
Elektrolyse einer gesättigten Bisulfatlösung ohne Diaphragma dar und erhält es
bei $D_A = 0,5$ Amp/qcm mit einer mittleren Stromausbeute von 35%²⁾. Sehr
wesentlich gesteigert werden kann dieser Betrag noch durch Zusatz von Fluß-
säure³⁾ zum Elektrolyten, wobei darauf zu achten ist, daß die Anode ideal glatt
bleibt und sich nicht mit einer Persulfatkruste umkleidet, welche die Einwirkung
der Fluorionen auf das Anodenpotential stört.

Noch stärker ist die Wirkung der Flußsäure auf die Entstehung von Natrium-
persulfat, welches in 1- bis 2-n-saurer gesättigter Natriumsulfatlösung nur mit
einer Stromausbeute von 10%, auf Zusatz von Flußsäure aber von 40 bis 50%
bei $D_A = 0,2$ Amp/qcm und 15 bis 17° erzeugt wird. Das Natriumpersulfat ist
aber viel leichter löslich als Natriumsulfat, und dieser Umstand steht bisher seiner
unmittelbaren, elektrolytischen Gewinnung in fester Form im Wege. Auch Rubi-
um- und Cäsiumpersulfat sind unmittelbar durch Elektrolyse gewonnen worden⁴⁾.

¹⁾ K. ELBS, Journ. prakt. Ch. 48, 185 (1893); E. MÜLLER und O. FRIEDBERGER a. a. O.

²⁾ E. MÜLLER und O. FRIEDBERGER a. a. O.

³⁾ E. MÜLLER, Zeitschr. Elektroch. 10, 776 (1902).

⁴⁾ A. R. FOSTER und E. F. SMITH, Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 934. (1899).

Baryumpersulfat erhält man durch doppelte Umsetzung von Ammoniumperoxodisulfat mit Baryumhydrat in Kristallen von der Zusammensetzung $BaS_2O_8 \cdot 4H_2O$.

Die Persulfate werden in beträchtlichen Mengen technisch dargestellt, weil sie kräftige Oxydationsmittel sind und manche eigenartigen Wirkungen hervorrufen. Charakteristisch hierfür ist unter anderem ihre Fähigkeit, substituierte Phenole in Dioxybenzole zu verwandeln¹⁾, z. B. o-Nitrophenol in Nitrochinon, oder Alizarin in Purpurin. Auch in der Photographie finden Persulfate zur Verbesserung zu stark entwickelter Platten Verwendung, und die Eigenschaft der Persulfate, Cerosulfat in Cerisulfat zu verwandeln²⁾ oder aus Lösungen von Mangan- oder Kobaltsalzen die Superoxyde zu fällen³⁾, kann zur Bestimmung und Abscheidung dieser Elemente, z. B. zur Ausfällung des Kobalts aus Nickellösungen mit gutem Erfolge dienen.

Ganz ähnlich wie die Überschwefelsäure und ihre Salze einem vom Strom erzeugten Zwangszustande entsprechen, ist es auch mit den überkohlensauren Salzen. Diese interessanten, der Formel $R_2C_2O_6$ entsprechend zusammengesetzte Körper sind zuerst von E. J. CONSTAM und A. v. HANSEN⁴⁾ dargestellt worden. Bisher konnte nur das Kaliumperkarbonat in fester Gestalt gewonnen werden. Für seine elektrolytische Darstellung kommt vor allem seine Eigenschaft in Betracht, daß es im Wasser sehr leicht in Sauerstoff und Bikarbonat zerfällt: $K_2C_2O_6 + H_2O \rightarrow 2KHCO_3 + O$. Schon beim Übergießen mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur braust es auf unter Sauerstoffentwicklung.

Es können deshalb bei gewöhnlicher Temperatur und selbst bei 0° bei der Elektrolyse von Karbonatlösungen in diesen nur verhältnismäßig kleine Mengen an aktivem Sauerstoff hergestellt werden. Die Stromausbeute, mit welcher die Oxydation erfolgt, ist bei 0° und hoher Stromdichte in 2-n- K_2CO_3 -Lösung schon über 30%, sie geht aber bald zurück, wenn bei Ausschluß der Reduktion durch Chromatzusatz das Perkarbonat die Konzentration erreicht, bei welcher es ebenso schnell erzeugt wird, wie es wieder zerfällt. Bei der Perkarbonatbildung entsteht wieder freies Alkali, wenn sie in einer Karbonatlösung ohne Diaphragma erfolgt. Anwesende Hydroxylionen aber erniedrigen das Anodenpotential und vermindern dadurch die Ausbeute, da die Erzielung des im Perkarbonat vorliegenden Zwangszustandes ein möglichst hohes Anodenpotential erfordert. Die Erfahrung hat ferner gelehrt⁵⁾, daß die Perkarbonatbildung in Bikarbonatlösung schwächer ist als in Karbonatlösungen, vielleicht weil es wesentlich die CO_3'' sind, welche zu Perkarbonat oxydiert werden.

Um diese Verbindung herzustellen, elektrolysiert man daher nur reine Karbonatlösungen, und benutzt, um die zu oxydierenden CO_3'' in möglichst hoher Konzentration anwenden zu können, das sehr leicht lösliche Kaliumkarbonat. Elektrolysiert man eine gesättigte Lösung dieses Salzes bei etwa -10° an einem spiralförmig um die den Kathodenraum abschließende Tonzelle gewundenen glatten Platindraht, so gelangt das vom Strom erzeugte Perkarbonat sehr bald in einer zur Sättigung der Lösung ausreichenden Konzentration und fällt dann als weißes Kristallmehl aus, ohne daß erhebliche Sauerstoffentwicklung aus der gelösten Masse erfolgt. Während der Oxydation, welche unter den genannten Bedingungen mit etwa 75% Stromausbeute durchgeführt werden kann, erhält die Lösung einen Gehalt an Bikarbonat und verarmt an Karbonat. Um dauernd

¹⁾ K. ELBS, Zeitschr. angew. Ch. 1897, 195.

²⁾ Vgl. G. v. KNORRE, Zeitschr. angew. Ch. 1897, 717.

³⁾ Vgl. A. COEHN und E. SALOMON, D. R. P. 110615 (1899). Über die Benutzung von Persulfaten zur analytischen Manganabscheidung und ähnlichem s. G. v. KNORRE, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1924 (1900); Zeitschr. angew. Ch. 1901, 1149; 1903, 905; P. JANNASCH, Prakt. Leitf. d. Gewichtsanalyse (1904) S. 178 u. f.; M. DITTRICH und C. HASSEL, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3266 (1902); 36, 284 u. 1423 (1903).

⁴⁾ Zeitschr. Elektroch. 3, 137 (1896) und 3, 445 (1897).

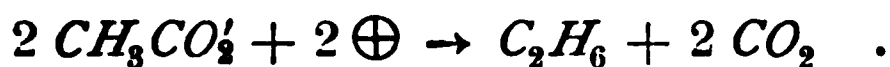
⁵⁾ F. SALZER, Zeitschr. Elektroch. 8, 900 (1902).

Erzielender Ausbeute größere Mengen Perkarbonat zu erzeugen, läßt man eine frische Karbonatlösung von unten in den Anodenraum treten und die verdünnte, das Perkarbonat aufgeschwemmt enthaltende Lösung durch einen Trichter auf eine Nutsche fließen. Das so gewonnene, ganz schwach himmelblau erscheinende Salz ist stets karbonathaltig und zeigt 87 bis 93 % Perkarbonat; es wird gründlich getrocknet, besitzt es eine beträchtliche Beständigkeit. Es ist ein kräftiges Oxydationsmittel, hat aber bisher keine nennenswerte Anwendung gefunden, so daß die zeitweise aufgenommene technische Darstellung jetzt wieder aufgegeben ist.

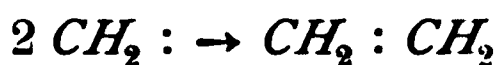
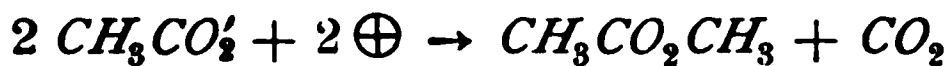
Das Verhalten der Alkalisalze aliphatischer Säuren an der Anode.

a) Die Elektrolyse des Kaliumacetats.

H. KOLBE¹⁾ hat im Jahre 1849 die wichtige Beobachtung gemacht, daß bei der Elektrolyse einer starken Lösung von Kaliumacetat an einer Platinanode in beträchtlicher Menge Äthan neben Kohlendioxyd entsteht. Man kann diesen Vorgang zurzeit am zweckmäßigsten deuten, wenn man annimmt, daß der Strom an der Anode, welche in Acetatlösung taucht, die Anionen der Essigsäure zu entladen vermag, und daß diese im entladenen Zustande alsbald in Äthan und Kohlensäure zerfallen:



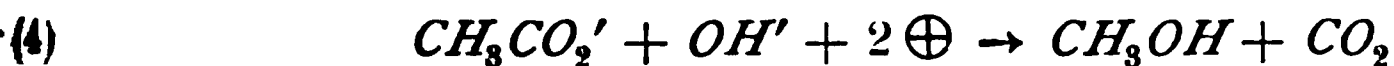
KOLBE zeigte auch, daß dieser Vorgang einerseits nicht auf Acetate beschränkt ist, sondern auch bei der Elektrolyse der Salze homologer Fettsäuren analog verläuft, und daß er andererseits stets von Nebenvorgängen begleitet ist, welche zur Entstehung von Estern bzw. ungesättigten Kohlenwasserstoffen führen. Auch diese lassen sich unter der Annahme einer primären Entladung z. B. von Acetaten deuten, welche sich dann im Sinne der Gleichungen:



umwandeln.

Bei der Elektrolyse des Kaliumacetats, auf welche wir, da sie besonders eingehend untersucht ist, zunächst die Betrachtungen beschränken wollen, lenken die Nebenvorgänge (2) und besonders (3) freilich nur einen verschwindenden Teil des Stromes auf sich und dürfen vernachlässigt werden²⁾.

Die Beobachtungen lehren nun ferner, daß Vorgang (1) seinem Umfange nach niemals der Strommenge voll entspricht, also nie ein dem gleichzeitig an der Kathode entwickelten Wasserstoff gleiches Volumen Äthan liefert. Dagegen beträgt das Volumen der an der Anode entwickelten Kohlensäure stets mehr als nach Gleichung (1) zu erwarten ist, also mehr als das Doppelte des Äthans. Schon KOLBE schloß daraus, daß die Äthanbildung von einem anderen, kein Äthan erzeugenden Oxydationsvorgange begleitet ist. Dessen Natur haben erst H. HOFER und M. MOEST³⁾ aufgeklärt, indem sie feststellten, daß dieser Oxydationsvorgang zur Bildung von Methylalkohol führt. Da er an Umfang gewinnt, wenn die OH' -Konzentration an der Anode zunimmt, wird er zweckmäßig durch die Gleichung



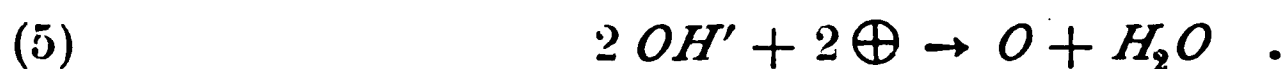
ausgedrückt.

¹⁾ Lieb. Ann. 69, 279 (1849); H. KOLBE und KEMPF, Journ. prakt. Ch. 4, 46 (1871).

²⁾ J. PETERSEN, Zeitschr. phys. Ch. 33, 109 (1900).

³⁾ Lieb. Ann. 323, 284 (1902).

Endlich kann natürlich auch, wenn einerseits nach der Entladung zwei Acetylradikale, andererseits Acetyl und Hydroxyl miteinander reagieren, außerdem auch ein Hydroxyl mit Hydroxyl in Wechselwirkung treten und freien Sauerstoff liefern:



Dieser Sauerstoff entweicht teils als Gas und begleitet in ganz geringer Menge stets das Äthan, teils auch vermag er bei Vorwiegen von Vorgang (4) kleine Teile des Methylalkohols zu Formaldehyd, bzw. diesen zu Kohlenoxyd zu oxydieren:



Die Produkte der anodischen Vorgänge bei der Elektrolyse von Acetat sind also sehr mannigfaltig. Im wesentlichen wird man drei Vorgänge zu unterscheiden haben: Äthanbildung, Methylalkoholbildung, Sauerstoffabscheidung. Führt man die Elektrolyse ohne Diaphragma mit anfangs neutraler Acetatlösung durch, so nimmt der Elektrolyt einen Gehalt an kohlensauren Salzen an, weil Vorgang (1) an der Anode keine Wasserstoffionen hinterläßt aber $2 CO_2$ erzeugt, während an der Kathode $2 KOH$ entstehen. Da stets etwas Kohlensäure mit den Anodengasen entweicht, entsteht im Elektrolyten $KHCO_3$ neben K_2CO_3 . Sobald letzteres sich aber etwas stärker anreichert, befördert es die Aufnahme der Kohlensäure durch den Elektrolyten, indem es in Bikarbonat überzugehen neigt. Es reichert sich also wesentlich Bikarbonat im Elektrolyten an, wenn an der Anode Acetat nach Vorgang (1) Äthan liefert. Vorgang (5) hinterläßt $2 H^+$, d. h. 2 Äquivalente freie Essigsäure an der Anode, während $2 KOH$ an der Kathode entstehen, ändert also nichts an dem Salzgehalt des Elektrolyten, während Vorgang (2) in diesem wiederum Bikarbonat erzeugt, nur langsamer als es bei Vorgang (1) geschieht. Arbeitet man dagegen mit Diaphragma, so läßt Vorgang (1) die Anodenlösung neutral, und nur in dem Maße als OH' vom Kathodenraum eindringt, entsteht Bikarbonat; Vorgang (4) und noch mehr Vorgang (5) dagegen geben freie Essigsäure im Anodenraume, während diese bei Benutzung einer angesäuerten Anodenlösung hier durch Auswandern von H^+ verschwindet, wenn lediglich Vorgang (1) stattfindet.

Die Erfahrung hat nun gelehrt, daß an glatten Platinanoden und in neutraler oder schwach saurer Acetatlösung die Äthanbildung die anderen Vorgänge überwiegt, und daß die Stromausbeute für diesen Vorgang um so besser ist, je höher die Stromdichte und die Acetatkonzentration im Elektrolyten und je niedriger die Temperatur ist. Sie erreicht dabei höchstens 90 % des theoretischen Wertes, vermindert sich aber bei mäßigen Änderungen dieser Faktoren nur langsam, während die Methylalkoholbildung an Umfang gewinnt; namentlich bei stark verminderter Stromdichte überwiegt diese. In sehr starker Verdünnung des Acetats oder bei Temperaturen nahe an 100° tritt sehr schnell die Sauerstoffentwicklung an Stelle der anderen Vorgänge. Die folgende Übersicht¹⁾ zeigt dies genauer; unter „Differenz“ ist darin die weder zur Äthanbildung noch zur Sauerstoffentwicklung verbrauchte, also wesentlich die auf Vorgang (4), daneben auch auf (6) und (7) entfallende Stromarbeit angegeben. Da die letzteren ihr Material, den Methylalkohol, erst durch Vorgang (4) empfangen, kann angenähert diese „Differenz“ auch als Maß der Methylalkoholbildung gelten.

Bestimmend für die Äthanbildung ist es ferner, daß an der Anode keine erheblichere OH' -Konzentration herrscht. Daher schließt schon eine geringe Menge freien Alkalis im Elektrolyten, wenn dieser bei etwa 40 % $KC_2H_3O_2$ z. B. 0,6-normal-alkalisch ist, für $D_A = 0,18$ Amp/qcm, die Äthanbildung völlig aus, und je kleiner die Stromdichte ist, um so geringere Alkalität ist hierfür erforderlich.

¹⁾ Nach Versuchen von T. S. MURRAY, Journ. Chem. Soc. 61, 10 (1892).

Stromstärke 1,5 Ampere auf 1 qcm große Anode, 11—12°				20 % $KC_2H_3O_2$, Anode 6 qcm				20 % $KC_2H_3O_2$, 1,5 Amp., Anode 6 qcm			
% $C_2H_3O_2$	Anodische Stromarbeit für			Strom- stärke in Amp.	Anodische Stromarbeit für			Tempe- ratur	Anodische Stromarbeit für		
	Äthan- bildung	Sauer- stoff- ent- wick- lung	Diffe- renz		Äthan- bildung	Sauer- stoff- ent- wick- lung	Diffe- renz		Äthan- bildung	Sauer- stoff- ent- wick- lung	Diffe- renz
60	79,6	0,6	19,8	5,2	81,0	1,7	17,3	0°	83,0	1,0	16,0
27,67	75,9	2,4	21,7	1,3	74,0	1,9	24,1	17°	80,5	1,1	18,4
11,77	73,5	2,4	24,1	0,60	69,0	1,4	29,6	50°	69,5	1,4	29,1
3,58	60,5	4,4	35,1	0,27	63,0	1,4	35,6	65°	57,5	2,8	39,7
1,84	50,8	7,7	41,5	0,11	51,0	2,2	46,8	80°	40,3	12,2	47,5
0,97	26,4	29,7	43,9	0,045	25,6	2,9	71,5	95°	12,4	77,6	10,0
0,50	0,28	96,4	3,4								

die Alkalität so hoch, daß die Äthanbildung ausbleibt, so findet Vorgang (4) neben dem dann schon in reichlichem Maße verlaufenden Vorgang (5) statt¹⁾, welcher bei starker Alkalität der Lösung (z. B. gleiche Moleküle $KC_2H_3O_2$ und OH) der ausschließliche wird²⁾. Durch geeignete Bemessung des Verhältnisses von $C_2H_3O_2'$ und OH' im Elektrolyten ist es aber möglich, die Methylalkoholbildung in den Vordergrund zu stellen, ohne daß sehr erhebliche Strommengen zur Sauerstoffentwicklung verloren gingen. Man erreicht dies nach HOFER und MOEST am besten durch Zugabe von Kaliumkarbonat bzw. Kaliumbikarbonat zur Kaliumacetatlösung. Ist z. B. das Verhältnis $KC_2H_3O_2 : KHCO_3$ im Elektrolyten etwa 1 : 0,5 bis 1 : 1, so werden mehr als 90 % des Stromes bei $D_A = 0,25$ Amp/qcm und bei 25° auf Vorgang (4) hingelenkt, während bei stärkerem Überwiegen des Acetats die Äthanbildung³⁾, bei Überwiegen des $KHCO_3$ die Sauerstoffentwicklung reichlicher wird. Da in starker Acetatlösung nicht genügend Bikarbonat löslich ist, um dieses Verhältnis zu geben, so fügt man hier auch Karbonat der Lösung hinzu, z. B. einer 220 g $KC_2H_3O_2$ in 1 Liter enthaltenden Lösung 42 g K_2CO_3 und 15 g $KHCO_3$, um mit einer Stromausbeute von etwa 93 % in größerem Maße Methylalkohol zu erzielen. Teile desselben gehen dabei freilich durch Bildung von Formaldehyd und Kohlenoxyd wieder verloren; immerhin kann man, wenn man obiger Lösung etwa 80 % der nach Gleichung (4) zum völligen Umsatz des Kaliumacetats erforderlichen Strommenge zuführt, sehr reinen Methylalkohol in einer 72 % der Strommenge entsprechenden Menge gewinnen.

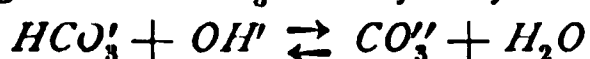
Da durch die Elektrolyse des Kaliumacetats ohne Diaphragma das Verhältnis $KC_2H_3O_2 : KHCO_3$ in der Lösung dauernd kleiner wird, liefert sie bei länger andauerndem Stromdurchgange mit der Zeit immer weniger Äthan und immer mehr Methylalkohol. Diese Verschiebungen sind offenbar vor allem bestimmt durch die Stromkonzentration (S. 317).

Will man dauernd mit reichlicher Ausbeute Äthan gewinnen, so muß man durch öfteres Zutropfenlassen von Essigsäure eine zu große Anreicherung des Bikarbonats verhindern.

¹⁾ F. FOERSTER und A. PIGUET, Zeitschr. Elektroch. 10, 729 u. 924 (1904).

²⁾ BOURGOIN, Compt. rend. 65, 998 (1867), Ann. Chim. Phys. [4], 14, 174 (1868).

³⁾ Da in wässriger Lösung von $KHCO_3$ das hydrolytische Gleichgewicht:



steht, enthält diese Lösung im Verhältnis um so mehr OH' , je verdünnter sie ist. Je kleiner die Konzentration von $KC_2H_3O_2$ ist, um so größer kann auch das Verhältnis $KC_2H_3O_2 : KHCO_3$ werden, ohne daß die Äthanbildung vorwiegt.

Außer durch die Zusammensetzung des Elektrolyten ist das Eintreten oder Ausbleiben der einzelnen Anodenvorgänge bei der Acetatelektrolyse durch das Anodenmaterial zu beeinflussen¹⁾. Nur wenn dieses aus glattem Platin oder Iridium besteht, tritt Äthanbildung in überwiegendem Maße ein, während Palladium und Eisen die Entwicklung freien Sauerstoffs stark überwiegt und Äthanbildung völlig ausbleibt. Das letztere ist auch an frisch platinierter Platinanode der Fall, wogegen hier die nicht zum Äthan führenden Oxydationswirkungen stärker hervortreten als an Palladium und Eisen. An vorher anodisch polarisierte platinierter Platinanode tritt dagegen die Sauerstoffentwicklung völlig zurück, und es macht sich wiederum geringe Äthanbildung bemerklich; der Hauptteil des Stromes aber führt jetzt zur Oxydation des Acetats zu Methylalkohol. Hieraus ergibt sich, daß die Bildung des Äthans das höhere, diejenige des Methylalkohols das niedrigere Anodenpotential verlangt. Aber auch dieses liegt noch über dem zum Beginn der Sauerstoffentwicklung erforderlichen Potential; denn, wenn dieses durch die Sauerstoffentwicklung nur sehr wenig ansteigt, wie am Eisen, so herrscht diese auch bei der Elektrolyse neutraler Kaliumacetatlösung vor; je stärker und schneller die Sauerstoffentwicklung aber das Anodenpotential emporreibt, um so eher langt dieses zur Äthanbildung aus. Da schon eine sehr kleine Sauerstoffentwicklung das Potential glatten Platins oder Iridiums sehr stark erhöht, so sind diese besonders zur Durchführung von Vorgang (1) befähigt. Im Sinne der oben gegebenen Formeln wird man diese Einflüsse des Anodenpotentials dahin zum Ausdruck bringen, daß die $C_2H_3O_2'$ viel schwerer entladbar sind als die OH' .

Daraus folgt, daß je höher das Anodenpotential und je mehr $C_2H_3O_2'$ gegenüber OH' an der Anode vorhanden sind, um so mehr die Äthanbildung in den Vordergrund treten muß. Steigerung der Stromdichte und Erniedrigung der Temperatur erhöht das Anodenpotential am Platin und deshalb sind diese Bedingungen der Äthanbildung günstig, andererseits wird bei steigender Temperatur die OH' -Konzentration des Wassers größer und dadurch ganz wie durch Verminderung des Acetatgehaltes der Lösung zunächst die Bildung des Methylalkohols, schließlich die Sauerstoffentwicklung befördert. Ganz das gleiche muß geschehen, wenn man durch ganz schwaches Alkali im Elektrolyten das Verhältnis $C_2H_3O_2' : OH'$ an der Anode zugunsten der OH' verschiebt. Hiernach können alle vorerwähnten Einzelheiten der Acetatelektrolyse leicht übersehen werden. Auch die interessante Tatsache, daß ähnlich wie durch Bikarbonat durch Anwesenheit von allerdings reichlichen Mengen von Natriumperchlorat oder Natriumsulfat in einer Natriumacetatlösung die Bildung des Methylalkohols zu Ungunsten der Äthanbildung befördert wird²⁾, kann vielleicht im folgenden ihre Deutung finden: Weil die Anionen dieser Salze neben denen des Acetats vom Strome an die Anode überführt werden, muß die an dieser herrschende Konzentration der $C_2H_3O_2'$ geringer sein, als in Abwesenheit der fremden Anionen; es wird also das Entladungsverhältnis $OH' : C_2H_3O_2'$ erhöht, wie es für das Vorwiegen der Methylalkoholbildung notwendig ist. Dann hätten hier Perchlorat oder Sulfat eine ähnliche Wirkung wie die Leitsalze beim Luckowschen Verfahren der Gewinnung von Bleiweiß usw. (S. 295).

Die für diese Theorie gemachte Annahme, daß es lediglich die Anionen des Acetats sind, welche zur Entstehung von Äthan bzw. Methylalkohol führen, wird durch die Tatsache gestützt, daß Essigsäure in schwefelsaurer Lösung vom Elektrolytsauerstoff fast gar nicht beeinflusst wird³⁾. Da Essigsäure nur schwach, Schwefelsäure aber stark dissoziiert ist, enthält solche Lösung nur äußerst kleine Mengen von den für die Oxydationsvorgänge geeigneten $C_2H_3O_2'$.

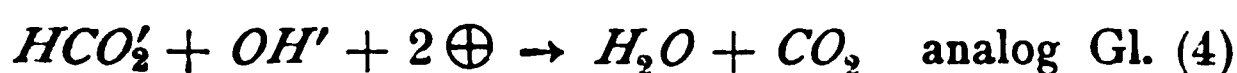
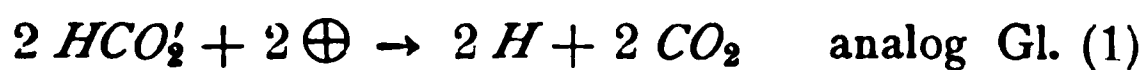
¹⁾ F. FOERSTER und A. PIGUET a. a. O.

²⁾ H. HOFER und M. MOEST a. a. O.

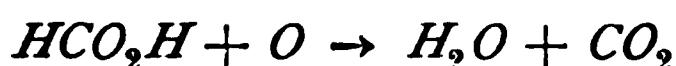
³⁾ T. S. MURRAY, a. a. O.

β) Elektrolyse der Alkalisalze der Homologen der Essigsäure.

Das niedere Homologon der Essigsäure, die Ameisensäure, wird in alkalischer, neutraler und saurer Lösung vom Strome ausschließlich zu Kohlensäure oxydiert, deren Menge, wenn keine Sauerstoffentwicklung stattfindet, dem Volumen Wasserstoff gleich ist dem kathodischen Wasserstoff¹⁾. Zu diesem Ergebnis gelangt man, wenn für die Lösungen der ameisensauren Salze den Vorgang im Sinne der folgenden Gleichungen:



für die Lösung in Schwefelsäure nach

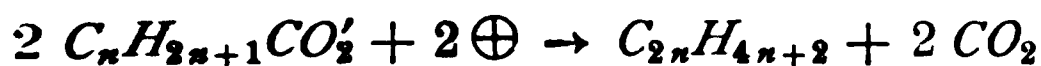


ausgehend annimmt. Über den Mechanismus des Vorganges kann man hiernach keine sichere Auskunft geben.

Von dem Verhalten der Essigsäure an der Anode unterscheidet sich also die Ameisensäure dadurch, daß sie, die als Reduktionsmittel ja bekannt ist, auch in undissoziierten Zustände oxydiert wird, freilich schwerer als in Gestalt ihrer Salze, und daß diese auch in stark alkalischer Lösung leicht oxydiert werden. Auch hier erfolgt die Oxydation am glatten Platin, also bei höherem Anodenpotential leichter als z. B. am Eisen²⁾.

Der Verlauf der Elektrolyse der Alkalisalze höherer Homologen der Essigsäure ist bisher fast ausschließlich unter solchen Bedingungen untersucht worden, wie dort der Äthanbildung günstig sind. Doch hat sich auch hier gezeigt, daß man im Zusatz von Natriumperchlorat ein Mittel hat, die Bildung der um Kohlenstoffatom ärmeren Alkohole aus den Kaliumsalzen der Fettsäuren durch Elektrolyse zu erreichen. So entsteht aus Natriumpropionat Äthylalkohol, aus dem Natriumbutyrat Propylalkohol, freilich in keinem Falle in so guter Ausbeute wie Methylalkohol aus dem Acetat³⁾.

Im übrigen aber sind lediglich diejenigen anodischen Vorgänge näher studiert worden, welche als auf dem Zusammenwirken zweier entladener Anionen der Alkalisalze beruhend aufzufassen sind, welche also durch die allgemeinen Gleichungen:



gestellt werden. Es hängt nun in sehr mannigfacher Weise von der Konstitution der Gruppe $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ab, welcher von diesen Vorgängen bei den höheren Homologen der Essigsäure überwiegt. Die Erscheinungen liegen hier sehr verstreut⁴⁾, und ihre Gesetze sind noch nicht erkannt.

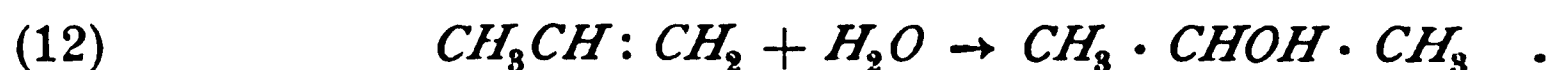
¹⁾ H. JAHN, Wied. Ann. 37, 408 (1889); J. PETERSEN, a. a. O. S. 106; F. SALZER, Z. phys. Chem. 8, 893 (1902).

²⁾ A. BCLTEMANN, Dr. Ing.-Dissertation, Dresden 1905.

³⁾ H. HOFER und M. MOEST, a. a. O.

⁴⁾ J. PETERSEN, Zeitschr. phys. Ch. 33, 99, 295, 698 (1900).

Schon bei der Elektrolyse des propionsauren Kaliums tritt Vorgang (3b), also Äthylenbildung, in den Vordergrund und erreicht Stromausbeute von 60 bis 70 %. Bei der Elektrolyse von Kaliumbutyrat überwiegt in entweichenden Gasen wiederum das Propylen, während auch reichliche Mengen von Hexan entstehen, und größtenteils, zusammen mit den entstandenen Estern als Ölschicht auf der elektrolysierten Lösung verbleiben. Kaliumisobutyrat hingegen liefert wieder wesentlich nur Propylen. Bei beiden Butyraten tritt Isopropylalkohol auf¹⁾, welcher daher nicht analog Vorgang (4) entstanden sein kann, sondern wahrscheinlich durch Addition von Wasser an Propylen sekundär sich bildet:



Noch verwickelter verläuft die Elektrolyse der valeriansauren Salze, welchen wieder Vorgang (1b) überwiegt und aus dem Kalium-n-valeriat $n-C_6H_{13}$, aus dem Isovaleriat Diisobutyl $(CH_3)_2CHCH_2 \cdot CH_2CH(CH_3)_2$ erzeugt, während daneben dort Butylen $CH_3CH_2 \cdot CH:CH_2$, hier Isobutyl $(CH_3)_2CH:CH_2$ und zugleich β -Butylen $CH_3CH:CHCH_3$ nebst Estern, Alkoholen und Aldehyden entstehen.

Das Kaliumsalz der mit der Valeriansäure isomeren Trimethylessigsäure gibt dagegen zwei isomere Paraffine und zwei Butylene, und zwar wesentlich Isobutylen, aber keinen Ester. Bei der normalen Kapronsäure dagegen ist die Entstehung des Dekans $CH_3(CH_2)_8CH_3$ der weitaus überwiegende Vorgang.

In wie hohem Grade der Verlauf der Elektrolyse aliphatischer Säuren von konstitutiven Eigenheiten der Säuren beherrscht wird, lehrt endlich die Tatsache, daß trichloressigsäure Salze den Vorgang (1b), welcher hier zum Hexachlorkohlenstoff C_2Cl_6 führen müßte, gar nicht geben, sondern wesentlich nach (2b) Trichloressigsäuretrichlormethylester $CCl_3CO_2CCl_3$ liefern²⁾.

Im Gegensatz zu den Alkalisalzen der aliphatischen Monokarbonsäuren geht diejenige der Benzoesäure bei der Elektrolyse an der Anode wesentlich Sauerstoff neben kleinen Mengen CO_2 , CO , C_2H_2 und verschiedener anderer Produkte weitgehender Oxydation³⁾.

γ) Elektrolyse der Salze von Dikarbonsäuren.

Von den Dikarbonsäuren nimmt die Oxalsäure⁴⁾ eine besondere Stelle ein, insofern sie keinen Kohlenwasserstoffrest enthält. Ihre Salze werden an der Anode ausschließlich zu Kohlensäure oxydiert, von welcher dabei das doppelte Volumen von dem zugleich entwickelten Wasserstoff auftritt, wenn alle Sauerstoffentwicklung unterbleibt. Man kann den Vorgang auf eine Entladung der Anionen der Oxalsäure zurückführen.



Er tritt in alkalischer Lösung nur am Platin und Iridium, nicht aber an Eisen und Nickel auf und wird am Platin durch gesteigerte Stromdichte fast nicht beeinflußt. Beides würde besagen, daß die C_2O_4'' wiederum schwerer entladbar sind als die OH' , daß sie aber leichter entladbar sind als die $C_2H_3O_2'$, da deren Entladung in stark alkalischer Lösung ja ganz zurücktritt.

¹⁾ J. HAMONET, Compt. rend. 123. 253 (1896).

²⁾ K. ELBS und K. KRATZ, Journ. prakt. Ch. 55, 502 (1897).

³⁾ W. LOEB, Zeitschr. Elektroch. 2, 663 und 3, 3 (1896).

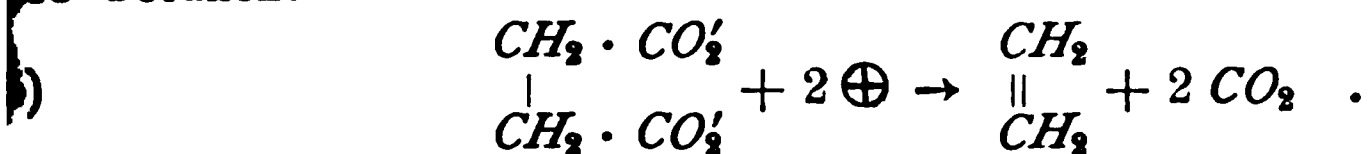
⁴⁾ F. OETTEL, Zeitschr. Elektroch. 1, 90 (1894); T. ÅKERBERG, Zeitschr. anorg. Ch. 31. (1902); F. SALZER, a. a. O.

Ganz anders als die Elektrolyse der Oxalate verläuft diejenige einer schwefeligen Lösung der Oxalsäure, denn sie wird gerade durch niedriges Anodenpotential begünstigt; die hier eintretende Oxydation der Oxalsäure selbst

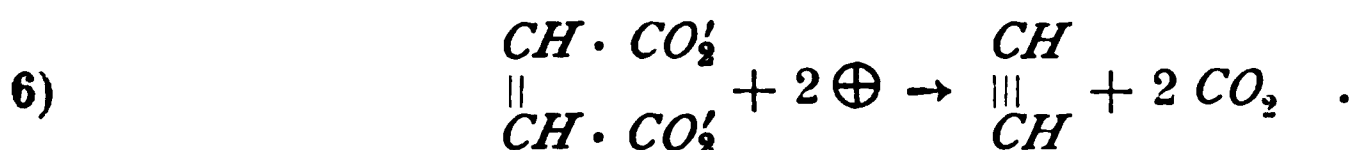


geht leichter als der Beginn der Sauerstoffentwicklung und kann daher bei höherem Anodenpotential mit theoretischer Stromdichte durchgeführt werden (S. 449).

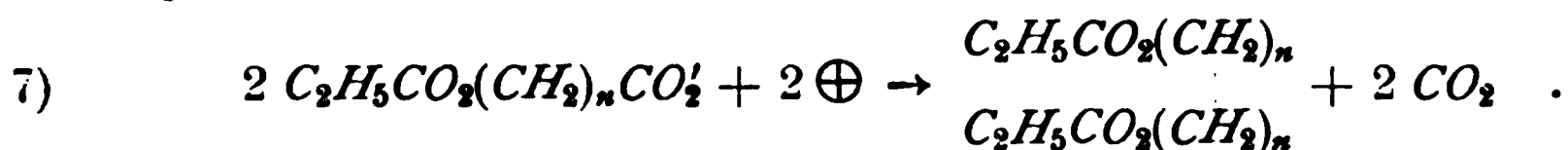
Das Kaliumsalz der Malonsäure dagegen wird vom Elektrolytsauerstoff fast nicht verändert¹⁾, und von ähnlicher Beständigkeit erweisen sich Methyl- und Äthylmalonsäure. Die Elektrolyse des Kaliumsalzes der Bernsteinsäure²⁾ gibt schon erheblicher Sauerstoffentwicklung zur Bildung von Äthylen Veranlassung, welches um so reichlicher entsteht, je höher Stromdichte und Salzkonzentration. Der Vorgang dürfte wieder auf einer Entladung des Anions der Bernsteinsäure beruhen:



In ganz analoger Weise geben die Kaliumsalze von Fumarsäure und Maleinsäure Acetylen, allerdings nur in mäßiger Ausbeute³⁾:



Ein Zusammentreten mehrerer Reste der Anionen von Dikarbonsäuren im Sinne der Kolbeschen Äthansynthese ist bisher noch nicht beobachtet. Wird aber eine der Karboxylgruppen der Malonsäure oder eines ihrer Homologen verestert, so gelingt es bei der Elektrolyse der Kaliumsalze dieser Estersäuren, so wieder von Monokarbonsäuren, die Reste ihrer Anionen im Sinne von Vorgang (1b) miteinander zu verknüpfen. Derselbe verläuft jetzt im Sinne der Gleichung:



Dieser Vorgang führt also zu den Diestern von höheren Homologen der Malonsäure. Die Ausführung dieser Synthese gelingt leicht, wenn man die genannten, durch große Löslichkeit ausgezeichneten Kaliumsalze in Lösungen, welche etwa bis 1,5 Teile Salz auf 1 Teil Wasser enthalten, mit hoher Stromdichte und bei niedriggehaltener Temperatur elektrolysiert, also ganz ähnlich wie es bei der elektrolytischen Äthandarstellung zweckmäßig geschieht. Um die veräufende Wirkung des an der Kathode entstehenden Alkalis auf die Ester zu vermeiden, tut man gut, die zu elektrolysierende Lösung durch ein Diaphragma vom Kathodenraum zu trennen, und in letzterem unter Einleiten von Kohlensäure eine Kaliumkarbonatlösung aufrecht zu erhalten⁴⁾. Auf diese Weise wurden mit befriedigender, zum Teil sehr guter Material- und Stromausbeute folgende Synthesen durchgeführt:

¹⁾ J. PETERSEN, a. a. O. S. 698.

²⁾ H. KOLBE, Lieb. Ann. 113, 244 (1860), A. KÉKULÉ, ebenda, 131, 79 (1864); J. PETERSEN, a. O. S. 701.

³⁾ A. KÉKULÉ a. a. O.

⁴⁾ A. CRUM BROWN und J. WALKER, Lieb. Ann. 261, 107 (1891) und 274, 41 (1893).

⁵⁾ W. v. MILLER und H. HOFER, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2429 (1895).

Aus den Äthylesterkaliumsalzen der Säuren:

wurden erhalten die Diäthylester Säuren:

Malonsäure



Bernsteinsäure



Adipinsäure



Sebacinsäure



Glutarsäure



Korksäure



Pimelinsäure



Bernsteinsäure



Adipinsäure



Sebacinsäure



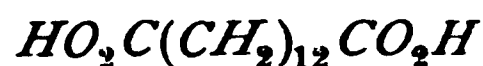
n-Hexadekandikarbonsäure



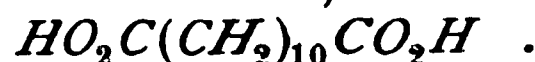
Korksäure



n-Dodekandikarbonsäure

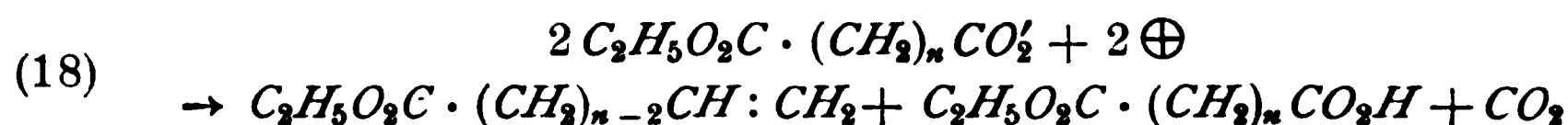


n-Dekandikarbonsäure ¹⁾

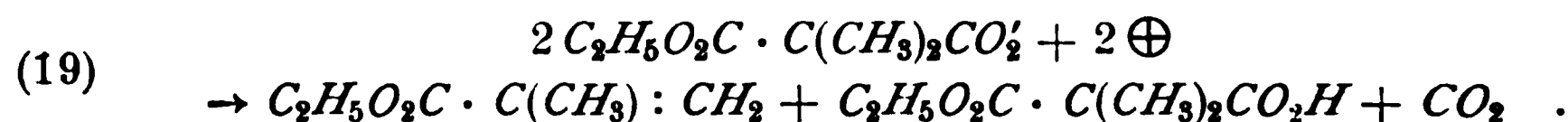


Auch aus den mono- und dimethylierten und -äthylierten Malonsäuren lassen sich so die symmetrischen Di- und Tetramethyl- und -äthylbernsteinsäuren darstellen; von den Dialkylbernsteinsäuren erhält man dabei die stereoisomeren und Antiformen nebeneinander. Fehlen CH_2 -Gruppen oder alkylierte CH_2 -Gruppen in den Dikarbonsäuren, so unterliegen ihre Estersalze bei der Elektrolyse der Kolbeschen Reaktion, sondern erleiden, wie z. B. die Fumar- oder Maleinsäure oder die Oxalsäure weitgehenden Zerfall: das äthyloxalsaure Kalium gibt Äthylen und Kohlendioxyd.

Neben den dem Vorgange (1b) entsprechenden Synthesen nach (7) v. bei der Elektrolyse der Estersalze der Malonsäure und ihrer Homologen tritt stets ein dem Vorgang (3b) entsprechender, welcher also zur Bildung von ungesättigten Monokarbonsäuren führt:

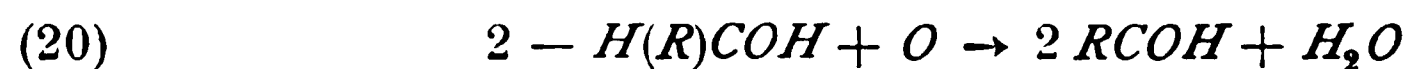


Meist spielt er eine ganz untergeordnete Rolle; in größerem Umfange tritt er nur bei der Elektrolyse der Estersalze der Dimethyl- und Diäthylmalonsäure hervor und führt hier zur Entstehung der Ester der Methyl- und Äthylakrylsäure, welche die Tetramethyl- und Tetraäthylbernsteinsäure begleiten; z. B.:



δ) Elektrolyse der Alkalisalze von Oxy- und von Ketosäuren.

Die Salze der aliphatischen α -Oxysäuren werden bei der Elektrolyse an der Anode nur oxydiert und zwar in der Weise ²⁾, daß ihre Anionen $H(R)COH$ bei der Entladung unter Abspaltung von Kohlensäure zerfallen, und zugleich ein Rest $-H(R)COH$ nach



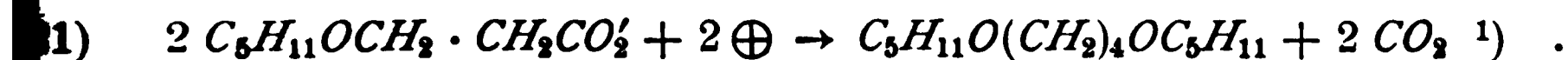
zunächst zu einem Aldehyd oxydiert wird, (z. B. Glykolsäure zu Formaldehyd).

¹⁾ G. KOMPPA, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 900 (1901).

²⁾ W. v. MILLER und H. HOFER, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 461 (1894).

Säure zu Acetaldehyd, Mandelsäure zu Benzaldehyd); der Aldehyd wird unter Entwicklung von Kohlenoxyd weiter verbrannt. Es hat sich gezeigt, je verdünnter der Elektrolyt ist, um so mehr Kohlenoxyd im Verhältnis zu Kohlensäure entsteht, und um so weniger Aldehyd in der Lösung bleibt, zugleich steigt auch der Betrag der Sauerstoffentwicklung an, d. h. auch das Potential des stets benutzten Platinanode: Die Verbrennung des Aldehyds erfolgt also schwerer als seine Entstehung. Nur in Fällen, wie z. B. bei der Weinsäure, wo die Aldehydsäure als Zwischenprodukt auftreten müßte, erhält man wegen der großen Unbeständigkeit solcher Säuren neben Kohlensäure unter allen Umständen schließlich Kohlenoxyd.

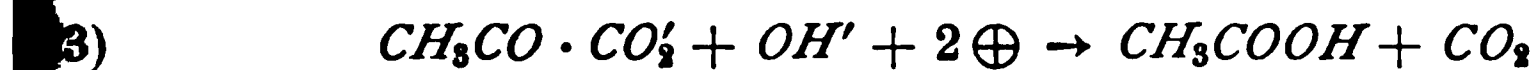
Die β -Oxysäuren enthalten wieder eine CH_2 -Gruppe an der Karboxylgruppe und geben demgemäß wieder die Kolbesche Reaktion: so entsteht durch Elektrolyse des β -amyloxypropionsauren Kaliums mit 50% Ausbeute der Diamylester des 1,4-Butandiols:



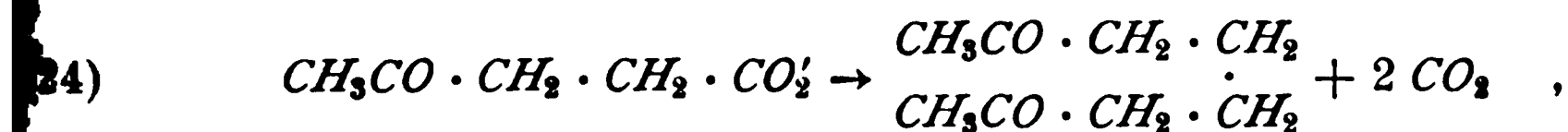
Im Gegensatz zu den Oxysäuren geben α - und γ -Ketokarbonsäuren die Kolbesche Reaktion, und liefern dabei Diketone²⁾, wenn ihre Kalisalze in höchstkonzentrierter Lösung in der für die Elektrolyse der Estersalze beschriebenen Weise anodisch oxydiert werden. So liefert brenztraubensaures Kali, freilich nur geringer Ausbeute, Diacetyl:



während hauptsächlich die Oxydation:



stattfindet. Sehr viel günstiger verläuft die Elektrolyse von lävulinsaurem Kalium, welches hierbei in einer Ausbeute von 50% 2,7-Oktandion gibt:



während daneben auch Oxydation des Restes $CH_3CO \cdot CH_2 \cdot CH_2$ — zu Essigsäure und Kohlenoxyd stattfindet.

e) Elektrolyse von Gemischen der Alkalisalze verschiedener Säuren.

Die für die Entstehung des Methylalkohols bei der Elektrolyse des Kaliumacetats gegebene Gleichung: $CH_3CO_2' + OH' + 2 \oplus \rightarrow CH_3OH + CO_2$ zeigt die Möglichkeit, daß auch verschiedene Anionen bei der Entladung analog der Kolbeschen Reaktion zusammentreten können. In ähnlicher Weise können auch andere anorganische Anionen mit den beim Zerfall der Karbonsäure auftretenden Alkylgruppen reagieren, z. B. entsteht bei der Elektrolyse eines Gemisches von Kaliumjodid und -propionat neben viel freiem Jod eine sehr kleine Menge Äthyljodid und bei Gegenwart von Kaliumnitrit statt des Jodids entsteht spurenweise Nitroäthan³⁾. Daß diese Synthesen nur in so geringer Ausbeute verlaufen, kann nicht Wunder nehmen, da J' außerordentlich viel leichter entladbar ist als $C_2H_5CO_2'$, und NO_2' sehr leicht zu NO_3' oxydiert wird, die Konzentrationen dieser Anionen an der Anode also auf sehr kleine Beträge vermindert sein müssen, wenn

¹⁾ J. HAMONET, Compt. rend. 132, 259 (1901).

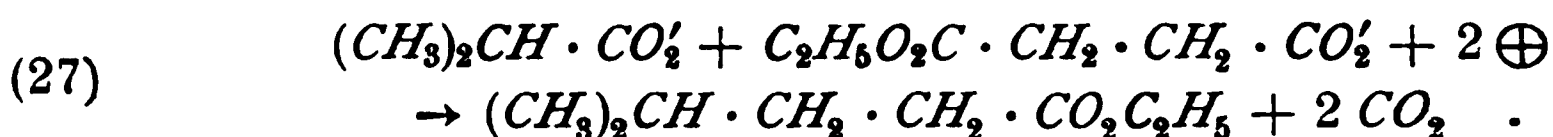
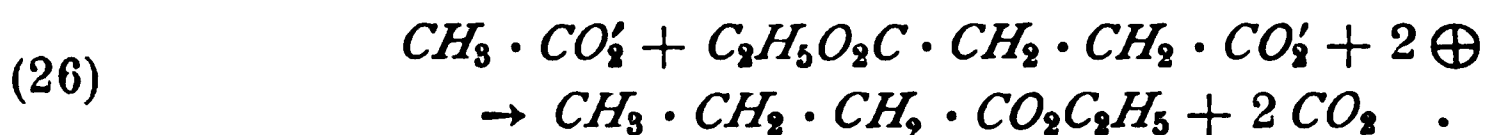
²⁾ H. HOFER, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 650 (1900).

³⁾ W. v. MILLER und H. HOFER, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2436 (1895).

das zur Entladung der $C_2H_5CO_2'$ erforderliche Potential erreicht ist. ! günstiger muß die Synthese von Alkylchloriden an der Anode vor sich und in der Tat entsteht z. B. bei der Elektrolyse von kapronsäurem Kalium Chlorkalium in guter Ausbeute Chlorpentan¹⁾:



In ähnlicher Weise erzielte schon WURTZ²⁾, durch gleichzeitige Elektrolyse der Kaliumsalze zweier aliphatischen Karbonsäuren durch Verknüpfung verschiedener Kohlenwasserstoffreste die Synthese von Kohlenwasserstoffen. Leicht gelingt die Synthese von Monokarbonsäuren, wenn man eine Lösung an die Anode stellt, welche gleichzeitig Kaliumsalze einer aliphatischen Säure und eines Esters derselben Säure enthält³⁾. So entsteht aus äthylesterbernsteinsäurem und essigsaurem Kalium Buttersäureäthylester oder bei Ersatz des Acetats durch isobutylessigsäureäthylester:



Elektrolysiert man ferner ein Kaliumsalz einer Ketosäure zugleich mit einem Kaliumacetat, so kann man die Synthese von Ketonen durchführen, z. B. aus essigsaurem und lävulinsäurem Kalium Methylpropylketon⁴⁾:



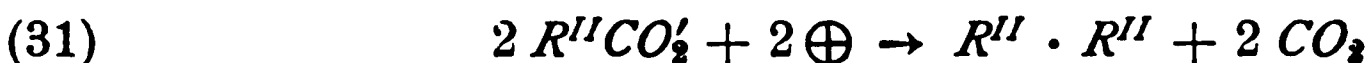
Neben diesen zwischen den Anionen $R'CO_2'$ und $R''CO_2'$ vor sich gehenden Vorgängen:



sind stets auch die Vorgänge:



und



möglich und finden auch tatsächlich statt.

Der Umfang der einzelnen Vorgänge ist in jedem Falle außer der Größe der Entladungspotentiale der betreffenden Anionen durch ihre relativen Reaktionsgeschwindigkeiten bedingt, welche, wie stets, stark von der Konstitution der reagierenden Stoffe abhängen. Die Synthese von Körpern $R' \cdot R''$ wird bei annähernder Gleichheit der zur Entladung von $R'CO_2'$ und $R''CO_2'$ erforderlichen Potentiale durch Elektrolyse also nur dann mit befriedigender Ausbeute gelingen, wenn die Geschwindigkeit, mit der aus den entladene Anionenreste R' und R'' zusammentreten, etwa gleich oder größer ist als die, mit welcher diese mit je ihresgleichen sich vereinigen; dieser Bedingung kann durch die Natur der Stoffe nicht immer entsprochen zu sein, und dann wird die Synthese von $R' \cdot R''$ bei der Elektrolyse nicht oder wenigstens nicht in erheblichem Maße.

¹⁾ H. HOFER und M. MOEST, Lieb. Ann. 323, 286 (1902).

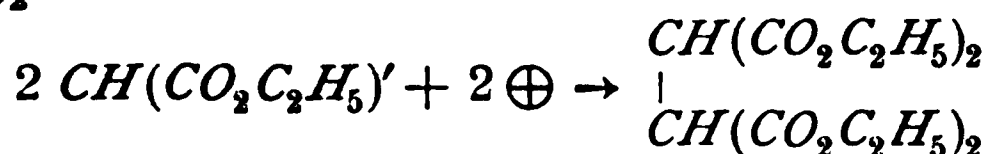
²⁾ Jahresbericht f. Ch. 1855, 575.

³⁾ W. v. MILLER und H. HOFER, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2427 (1895) und 2 Elektroch. 4, 55 (1897).

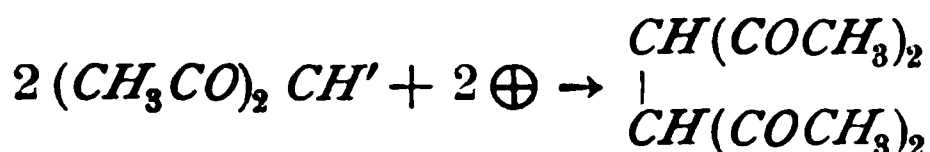
⁴⁾ H. HOFER, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 656 (1900).

Elektrolyse der Natriumverbindungen von Körpern der Art des Malonsäureesters.

Verbindungen, welche an einer CH_2 -Gruppe zwei Karboxyl- oder zwei Acylgruppen oder je eine von diesen enthalten, geben in alkoholischer Lösung mit Natrium salzartige Körper, welche durch Eintritt von 1 Na für 1 H der CH_2 -Gruppe entstanden gedacht werden können. Diese in wässriger Lösung meist weitgehend Hydrolyse anheimfallenden Salze sind in wässrig-alkoholischer Lösung bei Durchstromen des Stromes. Bei der Elektrolyse treten an der Anode zwei der mit dem Natrium verbundenen Reste, also die Anionen dieser Salze, zu höhermolekularen Verbindungen zusammen. So gibt z. B. die Elektrolyse des Natriummalonsäureesters $Na_2(CO_2C_2H_5)_2$ nach:



Antetrakarbonsäureester, oder die des Natriumacetylacetons $CH_3COCHNaCOCH_3$ nach

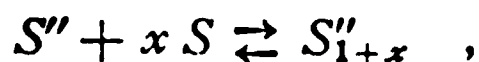


triacetyläthan¹⁾.

Dieser als synthetische Reaktion der Kolbeschen Reaktion äußerlich ähnliche Vorgang hat offenbar mit letzterer sehr wenig zu tun, sondern gehört zu den die Polymerisierung von Anionen herbeiführenden Bodenvorgängen. Unter diesen ist er mit der Entstehung von Tetrathionat so fern nahe verwandt, als auch die vorgenannten Synthesen mit Hilfe von Jod ausführbar sind und zwar mit viel besserer Ausbeute, als es nach den bisherigen Erfahrungen durch Elektrolyse gelingt. Vielleicht aber wird die letztere hier viel bessere Ausbeuten liefern, wenn man sie unter Berücksichtigung der wahren Natur der Vorgänge nicht, wie bisher geschehen, mit hoher, sondern mit niedriger Stromdichte durchführt, gegebenenfalls mit Hilfe von etwas Jodkalium als Katalysator.

d) Elektrolytische Oxydation von Anionen zu sauerstoffreicheren Anionen.

Von den einfachen Anionen gehen bei der Elektrolyse die der Halogene zu die sauerstoffhaltigen Anionen der Hypohalogenite und Halogenate über; aber wurde im vorigen Kapitel (S. 358) dargelegt, daß es sich bei diesen wichtigen Vorgängen im wesentlichen nicht um eine Mitwirkung des anodisch abgeschiedenen Sauerstoffs handelt. In vieler Hinsicht analog den Anionen der Halogene ist diejenige des Schwefels²⁾; das Potential einer Platinelektrode gegen eine bei 0° mit Schwefel gesättigte 1- n -Schwefelnatriumlösung beträgt $\epsilon_h = +0,323$ Volt. Wird eine konzentrierte Lösung von Schwefelnatrium Na_2S elektrolysiert, so findet an der Anode nichts als Abscheidung von S durch Entladung von S'' statt: $S'' + 2 \oplus \rightarrow S$. Der freigewordene Schwefel aber löst sich, zumal in der Wärme leicht unter Bildung von Polysulfiden im Schwefelnatrium auf:



wo bei $1+x$ den Betrag 5 noch etwas übersteigen kann. Die Erscheinung ist ganz

¹⁾ S. G. MULLIKEN, Amer. Chem. Journ. 15, 523 (1893).

²⁾ Über das elektromotorische Verhalten des Schwefels s. F. W. KÜSTER, Zeitschr. Elektroch. 8, 496 (1902). Zeitschr. anorg. Ch. 43, 53 u. 44, 431 (1905).

analog derjenigen, daß anodisch abgeschiedenes Brom oder Jod in Gestalt Polyhalogeniden in Lösung gehen. Ganz wie deren Anionen nun an der Kathode wieder zu den einfachen Halogenionen reduziert werden, ist es auch beim Schwefel: $S'_{1+x} + 2x\ominus \rightarrow (1+x)S''$; in einer ohne Diaphragma bei etwa 70° C. verdünnten starken Schwefelnatriumlösung tritt, wenn die Stromdichte an der Kathode nicht eine sehr hohe ist, ganz ähnlich wie z. B. bei der Elektrolyse von Jodwasserstofflösung, sehr bald ein nahezu stationärer Zustand ein, bei dem die an der Anode geschehenden Veränderungen an der Kathode in jedem Augenblick wieder rückgängig gemacht werden. Arbeitet man mit Diaphragma, so stehen an der Anode Polysulfide bis das der Verbindung Na_2S_2 entsprechende Atomverhältnis im Elektrolyten an der Anode erreicht ist. Dann erfolgt an der Anode Schwefelabscheidung, welche durch starke Widerstandssteigerung die Stromstärke erheblich vermindert. Jetzt finden solche Teile des Elektrolyten, die noch nicht mit Schwefel gesättigt sind, Zeit, an die Anode zu gelangen, und hier den Schwefel auf, der Stromdurchtritt und die Schwefelabscheidung wieder stärker, und dies Spiel wiederholt sich periodisch²⁾.

In verdünnter Natriumsulfidlösung, also bei höherem Anodenpotential, bei geeigneter Stromdichte Sauerstoffentladung und zugleich Oxydation zu sauerstoffhaltigen Anionen, und diese Vorgänge erreichen erst mit der Entladung von Sulfaten ihr Ende. Welche der zu vermutenden Zwischenstufen hierbei auftreten, ist noch nicht sichergestellt³⁾.

Den Halogenionen ebenfalls in vieler Hinsicht analog sind die Cyankationen. Das den freien Halogenen entsprechende Cyangas gibt beim Einleiten in wässrige Lösung Cyanid und Cyanat: $C_2N_2 + 2KOH \rightarrow KCN + KCAO + H_2O$. Das Cyanat erscheint als Analogon der Hypohalogenite, denen es sich aber in seinen Eigenschaften durchaus unähnlich verhält, indem es keine bleichenden, überhaupt keine oxydierenden Eigenschaften besitzt, und andererseits schon durch Schmelzen Cyankalium mit leicht reduzierbaren Metalloxyden durch dessen Oxydation zu Cyankalium erhalten werden kann. Auch durch Elektrolyse kann Cyankalium vollständig in saures Kalium verwandelt werden, wenn man eine gut bewegte, 4- bis 6-prozentige Lösung jenes Salzes mit $D_A = 0,01$ bis $0,04$ Amp/qcm elektrolysiert⁴⁾ wird, da die Cyansäure in wässriger Lösung sehr leicht in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt; zweckmäßig mit alkalischen Elektrolyten arbeiten. Ob der Anodenvorgang in einer Entladung von CN' zu Cyangas besteht, welches sekundär mit dem kathodischen Alkali Cyanat gibt, oder ob, was wahrscheinlicher ist, an der Anode eine primäre Oxydation von CN' zu CNO' erfolgt, ist nicht festgestellt.

Mannigfache Anwendung erfährt die elektrolytische Oxydation saurer Anionen zu sauerstoffreicheren Anionen. Mehrere hierher gehörende Vorgänge haben wir schon kennen gelernt, so die Oxydation der NO_2' zu NO_3' als einen elektrolytischen Nitritbereitungsmittel, z. B. durch Benutzung von Eisen (S. 325, 451), zu vermeidenden Nebenvorgang, diejenige der SO_3'' zu SO_4'' als steten Begleiter der Dithionatbildung (S. 470), oder die Oxydation der BrO_3' (S. 356) bei der Elektrolyse alkalischer Bromidlösungen.

Als präparatives Verfahren von Wichtigkeit ist die elektrolytische Oxydation selenigsaurer zu selensauren Salzen, welche auf rein chemischem Wege durch Schmelzen der durch Oxydation des Selens bereiteten Selenite mit Salzsäure dargestellt werden; durch Elektrolyse aber gehen die Selenite ganz glatt in selensaure Salze über, und ohne daß ein der Dithionatbildung analoger Vorgang stattfindet.

¹⁾ A. BROCHET, Zeitschr. Elektroch. 9, 509 (1903).

²⁾ K. KOELICHEN, Zeitschr. Elektroch. 7, 609 (1901).

³⁾ F. DURKEE, Amer. Chem. Journ. 18, 525 (1896) und SCHEURER-KESTNER, J. Chim. [3], 17, 99 (1897).

⁴⁾ E. PATERNO und E. PANNAIN, Chem. Centralbl. 1904, 2, 982.

über, wenn man eine beliebige Lösung eines Alkaliselenits zwischen Elektroden, z. B. bei $D_A = 0,018$ Amp/qcm und bei hoher kathodischer Stromdichte so lange elektrolysiert, bis alles Selenit verschwunden ist. Das Selenat, das auch das Selenit, wird hierbei anfangs zu elementarem Selen reduziert, aber die Kathode als ein die weitere Reduktion völlig ausschließendes Membran überzieht¹⁾.

Die gleiche Darstellungsweise ohne Diaphragma für die tellursauren Salze ist ebenfalls, verbietet der Umstand, daß diese unter allen Umständen stark zu kathodisch reduziert werden¹⁾.

Ebenfalls von großem Vorteil gegenüber den umständlichen, rein chemischen Darstellungsweisen, ist die elektrolytische Darstellung der Alkaliperjodate²⁾ oder Überjodsäure³⁾. An glatten Platinanoden erfolgt die Oxydation der Jodat-Salze mit befriedigender Ausbeute nur in alkalischer Lösung und zwar erst, wenn die Stromdichte ein als der Beginn der Sauerstoffentwicklung. Die Perjodation ist also stets von dieser begleitet und verläuft mit um so besserer Stromausbeute, je höher das Anodenpotential und die JO_3' -Konzentration an der Anode.

Um beiden Anforderungen tunlichst zu genügen, muß man die bei sehr hoher Stromdichte an der Anode eintretenden Verarmungen an JO_3' vermeiden (S. 455), und arbeitet zweckmäßig bei einer mittleren Stromdichte, z. B. von $-0,01$ Amp/qcm. Die Temperatur hält man dabei, dem Anodenpotential möglichst tief. Man elektrolysiert z. B. eine 1-n-alkalische Lösung von Kaliumjodat in 1 Liter bei Gegenwart von Chromat bei 10^0 bis alles Jodat in Perjodat umgewandelt ist.

Unter den genannten Bedingungen der Elektrolyse steigt die Stromausbeute in dem Maße wie das Anodenpotential durch die Sauerstoffentwicklung erhöht wird, allmählich auf 67% an und geht erst, wenn die Jodatkonzentration erheblich erniedrigt hat, allmählich abwärts bis alles Jodat oxydiert ist. Beim Einleiten des alkalischen Elektrolyten erhält man das leicht lösliche, basische Kaliumperjodat $K_4J_2O_9, 9H_2O$, beim Neutralisieren des Elektrolyten mit Schwefelsäure scheidet sich das sehr schwer lösliche, normale Perjodat KJO_4 als Kristallmasse zum größten Teil aus. Elektrolysiert man aber eine alkalische Natriumlösung, so fällt während der Elektrolyse das sehr schwer lösliche, basische Natriumperjodat $4Na_3JO_5, 5H_2O$ als feinpulveriger Niederschlag aus.

In neutraler oder saurer Lösung erfolgt die Oxydation der Jodate an glattem Platin mit verschwindend kleiner Stromausbeute. Durch Benutzung einer Bleisuperoxydanode und durch deren katalytische Wirksamkeit (S. 450) kann aber die Oxydation einer sauren Jodatlösung bzw. diejenige der freien Jodsäure zu Überjodsäure mit sehr guter Stromausbeute durchgeführt werden. Man benutzt hierzu als Anodenraum eine als Diaphragma dienende Tonzelle und elektrolysiert in dieser eine 50prozentige Jodsäurelösung an einer aus einem U-förmig gebogenen und mit Bleisuperoxyd überzogenen Bleirohr bestehenden, von Kühlwasser durchflossenen Anode, während im Kathodenraum verdünnte Schwefelsäure als Elektrolyt sich befindet. Bei $D_A = 0,28$ Amp/qcm und 12 bis 13⁰ Volt läßt sich unter Aufwendung des Vierfachen der zur Oxydation der Jodsäure notwendigen Strommenge Überjodsäure frei von Jodsäure in einer Materialausbeute von 95% gewinnen. Die in die Anodenlösung aus dem Kathodenraum eindringenden Anteile der Schwefelsäure verbleiben in der Mutterlauge, wenn man durch Abdampfen der Anodenlösung die kristallisierte Überjodsäure HJO_4, H_2O darstellt.

Auch von technischer Bedeutung ist es, daß man Chlorsäure bzw. Chlorate

¹⁾ E. MÜLLER, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 4262 (1903).

²⁾ E. MÜLLER, Zeitschr. Elektroch. 7, 509 (1901); 10, 49 (1904).

³⁾ E. MÜLLER und O. FRIEDBERGER, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2655 (1902).

durch elektrolytische Oxydation leicht und glatt in Überchlorsäure bzw. chlorate überführen kann¹⁾).

Der Vorgang bedarf, wie die Erfahrung gelehrt hat, möglichst hohen Anodenpotentials; er verläuft daher am günstigsten am glatten Platin, bei hoher Dichte und bei niedriger Temperatur, während die Konzentration der Chlorate oder ihrer Salze nur von geringem Einfluß auf die Ausbeute ist. Platin der Anode, sowie schon ein kleiner Gehalt an freiem Alkali, vermindert die Stromausbeute, mit welcher Perchlorat erzeugt wird, auf ganz geringfügige Mengen.

Auf rein chemischem Wege entstehen nach den bisher vorliegenden Erfahrungen überchlorsäure aus chlorsauren Verbindungen niemals durch Oxydation²⁾, sondern dadurch, daß diese — analog wie die unterchlorigen Verbindungen beim Übergange in chlorsaure — von selbst in überchlorsäure niedriger oxydierte Verbindungen des Chlors zerfallen. So geht Chlorsäure bei gesteigerter Konzentration, beim Eindampfen oder bei der Einwirkung konzentrierter Säuren auf Chlorate in Überchlorsäure und chlorige Säure über:



welche letztere mit der Chlorsäure das gemischte Anhydrid Chlordioxyd



Wenngleich der Elektrolytsauerstoff bei dem hohen Anodenpotential, bei der Perchloratherstellung herrschen muß, wohl die Fähigkeit besitzen, ClO_3' zu ClO_4' zu oxydieren, so ist doch andererseits bei diesem Potential die Entladung der ClO_3' sehr wohl möglich. Tritt diese aber ein, so würden die entladenen ClO_3 bei ihrer Wechselwirkung mit Wasser dicht an der Anode konzentrierte Chlorsäure geben, welche aber alsbald von selbst in Überchlorsäure und chlorige Säure zerfallen müßte. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Chlorate bzw. nach ihrer Entladung mit dem Wasser im Sinne der Gleichung



sich umsetzen. Die chlorige Säure aber wird sehr leicht durch elektrolytisch entwickelten Sauerstoff zu ClO_3' oxydiert, muß also, wenn sie neben Sauerstoff an der Anode auftritt, sofort von diesem oxydiert werden. Diese Auffassung würde die elektrolytische Perchloratbildung einerseits mit der rein chemischen Entstehung dieser Verbindungen, andererseits mit der elektrolytischen Chloratbildung, im vorigen Kapitel dargetan wurde, in Parallele setzen. Die folgende Zusammenstellung zeigt diese Beziehungen:

Perchlorat:

rein chemisch: $2 \text{HClO}_3 \rightarrow \text{HClO}_4 + \text{HClO}_2$

elektrolytisch: $\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ClO}_3' + \text{H}_2\text{O} + 2 \oplus \rightarrow \text{HClO}_4 + \text{HClO}_2 + \text{O} \\ \text{HClO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{HClO}_3 \end{array} \right.$

Chlorat:

rein chemisch: $3 \text{HClO} \rightarrow \text{HClO}_3 + 2 \text{HCl}$

elektrolytisch: $6 \text{ClO}' + 3 \text{H}_2\text{O} + 6 \oplus \rightarrow 2 \text{HClO}_3 + 4 \text{HCl} + 3 \text{O}$

¹⁾ Graf STADION, Gilb. Ann. 52, 218 (1816); H. KOLBE, Journ. prakt. Ch. 41, 137 (1847); F. HABER und S. GRINBERG, Zeitschr. anorg. Ch. 16, 225 (1897); F. FOERSTER, Zeitschr. Ch. 4, 386 (1898); F. WINTELER, ebenda 5, 49 u. 217 (1899); 7, 635 (1901); W. OECHSLER, Ber. 36, 807 (1903).

²⁾ Die Entstehung des Perchlorats in den natürlichen Salpeterlagern ist freilich unaufgeklärt; man vermutet meist eine Einwirkung von Mikroorganismen.

für die Herstellung der Perchlorate geht man zweckmäßig von dem leicht löslichen Natriumchlorat aus, welches bei $D_A = 0,02$ bis $0,08$ Amp/qcm und bei einer 25prozentigen Lösung sehr weitgehend in Perchlorat übergeführt werden kann, ohne daß die Stromausbeute unter 90 % herabgeht. Man tut aber gut, die Oxydation bis zum Verschwinden des Chlorats durchzuführen, was zuletzt mit verschlechterter Stromausbeute geschieht. Da nämlich das Natriumchlorat zerfließlich ist, fällt man aus seiner Lösung mit Chlorkalium das schwerere Kaliumperchlorat aus. Ist nun noch Chlorat in der Lösung vorhanden, so scheidet sich das Kaliumperchlorat stets chlorathaltig aus; das Chlorat ist in der festen Lösung enthalten und kann weder durch Auswaschen noch durch Kristallisieren leicht beseitigt werden. Aus dem gleichen Grunde ist es nicht zweckmäßig, eine Kaliumchloratlösung auf Perchlorat elektrolytisch zu verarbeiten, denn auch die kaltgesättigte Lösung dieses schwerlöslichen Salzes mit mehr als 90 % Stromausbeute Perchlorat liefert; dieses aber fällt hier mit einem schwer abtrennbaren Chloratgehalt von 3 bis 5 %.

Die Perchlorate werden technisch im großen hergestellt und zwar im Anschluß an die elektrolytische Herstellung der Chlorate. Bei diesem Prozeß tritt die Perchloratbildung erst ein, wenn fast alles Chlorid in Chlorat verwandelt ist, offenbar eines höheren Anodenpotentials bedarf als die Chloridelektrolyse. Je höher die Konzentration des Chlorats und die Stromdichte ist, bei um so höherem Chloridgehalt des Elektrolyten beginnt die Perchloratbildung, doch ist die Chloridelektrolyse stets in solchem Grade der bevorzugte Vorgang, daß eine chloridhaltige Chloratlösung schon im Beginn der Elektrolyse völlig frei wird. Hat man das Natriumchlorat in schwach saurem Elektrolyten gelöst, so kann man die Elektrolyse ohne weiteres zur Perchloratbildung überführen; gewinnt man aber das Chlorat in alkalischer Lösung, so ist ohne Neutralisation des Alkalis die elektrolytische Perchloratbildung im gleichen Elektrolyten nicht durchführbar. Der stufenweise Verlauf des Überganges des Chlorids über Hypochlorit und Chlorat läßt sich hierbei, zumal im ersteren, leicht verfolgen.

Überchlorsaure Salze finden Verwendung in der Feuerwerkerei und zur Herstellung von Sprengstoffen, auf Grund ihrer für manche Zwecke wertvollen Fähigkeit, einen hohen Sauerstoffgehalt langsamer abzugeben als es die Chlorate tun.

Ein stark explosives Salz der Überchlorsäure ist das Ammoniumperchlorat. Gewinnt es nach A. ANGELI leicht in gut kristallisierter Form, wenn man eine Chlorcalciumlösung bis zur Umwandlung in Perchlorat elektrolysiert und dann mit Chlorammonium zur Kristallisation eindampft. Das gegenüber dem Kaliumperchlorat noch viel löslichere Chlorcalcium bleibt in Lösung, während das Ammoniumperchlorat abscheidet.

mittelbare elektrolytische Oxydation nicht ionisierter Moleküle.

Wie schon bei Erörterung der Theorie der elektrolytischen Oxydation hervorgehoben wurde, wirkt der an unangreifbaren Anoden elektrolytisch freiwerdende Sauerstoff im allgemeinen nur träge ein auf leichter oxydierbare organische Verbindungen.

Es kommt daher zur Sauerstoffentwicklung, und bei dem dabei erreichten Anodenpotential verbrennt der Elektrolytsauerstoff organische Verbindungen nicht vollkommen bis zur Kohlensäure. Im Gegensatz zu der mannigfaltigen erfolgreichen Anwendung, welchen die elektrolytische Reduktion gerade für organische Verbindungen gefunden hat, ergaben sich bisher nur sehr wenige typische brauchbare elektrolytische Oxydationsverfahren, bei welchen man die Wirkung des Elektrolytsauerstoffs unmittelbar, z. B. an Platinanoden, zu gelinder Oxydation organischer Stoffe benutzen kann.

Das Verhalten des Hydrochinons, welches an Platinanoden mit theoretischer Stromausbeute glatt zu Chinhydron oxydiert wird¹⁾, steht fast vereinzelt da.

In den weitaus meisten Fällen verläuft die unmittelbare elektrolytische Oxydation organischer Verbindungen sehr verwickelt und unter starken Materialverlusten durch Verharzungen und weitgehende Verbrennungen. Die im Laufe der neueren Entwicklung der Elektrochemie angestrebte anodische Oxydation z. B. von Anilin zu Anilinschwarz²⁾ oder die Erzeugung anderer durch Oxydationsvorgänge entstehender Teerfarbstoffe an der Anode³⁾ hat deshalb bisher in keinem Falle zu Ergebnissen geführt, welche sich mit denen der rein chemischen Verfahren messen könnten.

Wenn man elektrolytische Oxydationen organischer Stoffe erfolgreich durchführen konnte, hat man meistens leicht elektrolytisch regenerierbare Vermittelstoffe als Katalysatoren zu Hilfe genommen, um die Oxydationsvorgänge bei möglichst niedrigen Anodenpotentialen durchzuführen; die Benutzung von Mangan-, Cer- und Chromverbindungen in diesem Sinne wurde oben schon erwähnt, ebenso wie die Tatsache, daß wo die fördernde Wirksamkeit von Bleisuperoxydanoden auf anodische Oxydationen bisher näher untersucht wurde, sie sich stets als auf einer katalytischen, also das Anodenpotential erniedrigenden Wirksamkeit des Bleisuperoxyds beruhen erwies. In einer Reihe von Fällen hat sich ergeben, daß bei Benutzung von Bleisuperoxydanoden elektrolytische Oxydationen organischer Stoffe glatter und mit besserer Ausbeute als am Platin verliefen⁴⁾, freilich immerhin nicht so, daß sie präparativ benutzt werden können.

Es ist hier nicht der Ort, auf die zahlreichen und meist vergeblichen Versuche näher einzugehen, den Elektrolytsauerstoff zu gelinden und teilweise Oxydationen organischer Verbindungen heranzuziehen. Nur einige wenigstens zum Teil systematisch durchgeführte Untersuchungen über die Oxydation von CH_3 - und ähnlichen Gruppen zu Alkoholen, Aldehyden oder Ketonen und Säuren seien hier näher erwähnt.

In verdünnter Schwefelsäure gelöst, wirken die einfachen aliphatischen Alkohole an Platin- oder Bleianoden als vollkommene Depolarisatoren⁵⁾. Dabei gehen sie zunächst in Aldehyde bzw. Ketone über, welche aber ihrerseits, meist kaum oder nur wenig schwerer als die zugehörigen Alkohole, weiter oxydiert werden. Als verhältnismäßig schwer oxydierbar hat sich der Formaldehyd erwiesen, denn es gelingt, an glattem Platin bei $D_A = 0,0375$ Amp/qcm ihn aus einer Lösung von 160 g Methylalkohol in 1 Liter 2-n-Schwefelsäure mit 80 % Stromausbeute darzustellen; an platinierter Platin aber bzw. Bleisuperoxyd findet sehr bald weitergehende Oxydation zu Ameisensäure bzw. Kohlensäure statt. Äthylalkohol geht aber am glatten Platin unter den beim Methylalkohol wesentlich zum Formaldehyd führenden Bedingungen bereits größtenteils in Essigsäure über. Hält man aber das Potential der Anode so niedrig, daß es — 1,0 Volt nicht übersteigt, was nur bei sehr kleiner Stromdichte möglich ist, so kann auch Äthylalkohol an platinierter Anode mit quantitativer Stromausbeute nur bis zu Aldehyd oxydiert werden⁶⁾. Bei den diese Oxydationen der Alkohole zu Aldehyden betreffenden Versuchen sind aber nur kleine Anteile der im Elektrolyten vorhandenen Alkoholmengen zu Aldehyden oxydiert worden. Mit zunehmender Konzentration der Aldehyde aber wird ihre Weiteroxydation zu den Säuren immer

¹⁾ L. LIEBMANN, Zeitschr. Elektroch. 2, 497 (1895).

²⁾ GOPPELSRÖDER, Farbelektrische Mitteilungen, Mühlhausen 1889 und Studien über die Anwendung der Elektrolyse zur Darstellung, Veränderung und Zerstörung der Farbstoffe in Gegenwart oder in Abwesenheit vegetabilischer und animalischer Fasern, Mühlhausen 1891.

³⁾ Z. B.: D. R. P. 116336; A. VOIGT, Zeitschr. angew. Ch. 1894, 107.

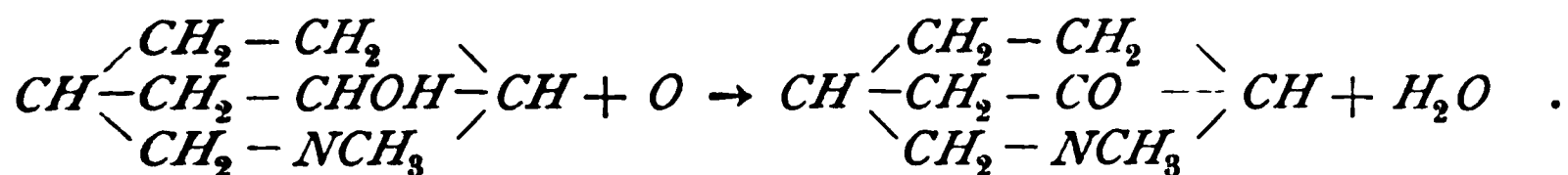
⁴⁾ Vgl. K. ELBS, Chem. Ztg. 17, 210 (1893), Th. KEMPF, D. R. P. 117251 (1901) J. SEBOR, Zeitschr. Elektroch. 9, 370 (1903).

⁵⁾ K. ELBS und O. BRUNNER, Zeitschr. Elektroch. 6, 604 (1900).

⁶⁾ O. DONY-HÉNAULT, Zeitschr. Elektroch. 6, 534 (1900).

erleichtert, während das Anodenpotential sich erhöhen muß, wenn die am Anoden wirkenden Depolarisatoren, die Alkohole, immer mehr verschwinden¹⁾. Bei gleicher Konzentration ist der Acetaldehyd seinem Potential nach in saurer Lösung ein stärkeres Reduktionsmittel als der Äthylalkohol²⁾. Da jener zugleich die anodische Sauerstoffentwicklung am Platin als starker Depolarisator wirkt, rasch mit dem Elektrolytsauerstoff reagiert, muß er auch, wenn seine Konzentration bei der anodischen Oxydation des Äthylalkohols etwas höhere wird, oxydiert werden. Die Oxydation des Äthylalkohols kann also bei der Elektrolyse nicht dauernd beim Acetaldehyd aufgehalten werden, daher diese Verbindung nicht im größeren Maßstabe durch elektrolytische Oxydation dargestellt werden. Wie weit Methylalkohol auf diesem Wege in Formaldehyd umgewandelt werden kann, ist noch nicht festgestellt.

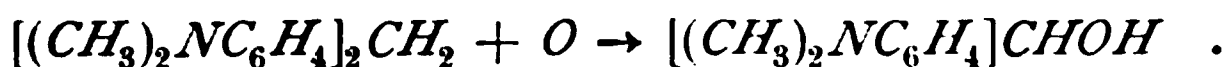
Ähnlich dem Äthylalkohol werden in schwefelsaurer Lösung auch Propyl- und Isoamylalkohol schon bei mäßiger Stromdichte zu den zugehörigen Säuren oxydiert; Isopropylalkohol dagegen gibt zunächst wenigstens Aceton, doch ist auch es so leicht weiter zu Essigsäure und Ameisensäure bzw. Kohlensäure oxydierbar, daß es nicht in größerer Konzentration bei diesem Prozesse erhalten werden kann. In einem anderen Falle dagegen hat sich gezeigt, daß ein freilich ganz anders gebauter sekundärer Alkohol, nämlich das Tropin, ebensogut wie durch rein chemische Oxydationsmittel, auch elektrolytisch vorteilhaft in das Keton, das Tropinon, übergeführt werden kann³⁾:



Vielfach hat man sich auch bemüht, die aliphatischen Seitenketten aromatischer Körper zu oxydieren. Daß Toluol unter Mitwirkung von Manganverbindungen elektrolytisch mit befriedigender Ausbeute zu Benzaldehyd oxydiert werden kann, wurde oben schon erwähnt. Sehr bemerkenswert ist, daß p-Nitrotoluol in Eisessig-Lösung bei Gegenwart von Schwefelsäure am Platin und mit $D_A \approx 0,015$ V/cm mit befriedigender Stromausbeute zu p-Nitrobenzylalkohol oxydiert wird, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$, ohne daß dabei die Nitrobenzoesäure entsteht⁴⁾. Von allgemeiner Bedeutung ist aber der Vorgang nicht, daß p-Toluylsäure⁵⁾ am Platin bis zur Terephthalsäure $\text{CO}_2\text{HC}_6\text{H}_4\text{CH}_3 + 3 \text{O} \rightarrow \text{O}_2\text{HC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$, daneben aber stets teilweise bis zu Kohlensäure, elektrolytisch oxydiert wird, und auch p-Toluolsulfosäure⁶⁾ am Platin, oder mit besserer Ausbeute an Bleisuperoxyd, p-Sulfobenzoessäure gibt:



Eine mit theoretischer Stromausbeute und fast ganz glatt an Bleianoden ablaufende elektrolytische Oxydation ist diejenige des Tetramethyldiamidodimethylmethans zu dem entsprechenden Hydrol⁷⁾:



Ob diese Entstehungsweise sekundärer aromatischer Alkohole eine allgemeinere Bedeutung besitzt, ist nicht bekannt.

¹⁾ Die nähere Theorie dieser Oxydationen, welche zu mehreren Oxydationsstufen führen können, ist in der oben (S. 311) gegebenen Theorie der analogen Verhältnisse bei der elektrolytischen Reduktion mit enthalten.

²⁾ J. SLABOSZEWICZ, Zeitschr. phys. Ch. 42, 343 (1903); vgl. auch E. BAUR, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3732 (1901).

³⁾ E. MERCK, D. R. P. 118607 (1901).

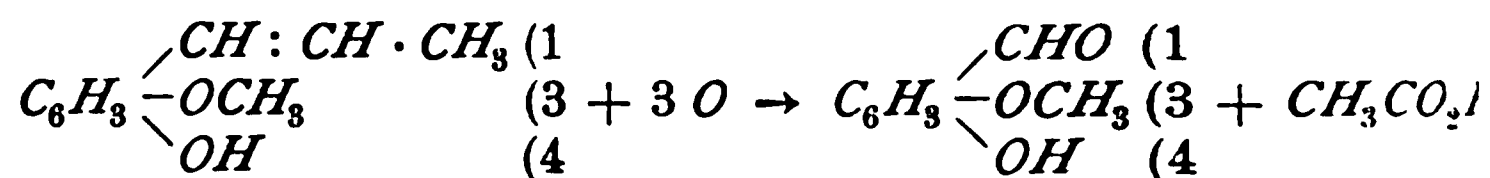
⁴⁾ K. ELBS, Zeitschr. Elektroch. 2, 522 (1895).

⁵⁾ H. LABHARDT und R. ZSCHOCHE, Zeitschr. Elektroch. 8, 93 (1902).

⁶⁾ J. SEBOR, Zeitschr. Elektroch. 9, 370 (1903).

⁷⁾ F. ESCHERICH und M. MOEST, Zeitschr. Elektroch. 8, 849 (1902).

Die teilweise Aboxydation längerer Seitenketten an aromatischen K
sich auch gelegentlich mit Hilfe der Elektrolyse durchführen lassen:
Isoeugenol ebenso wie z. B. durch Natriumsuperoxyd¹⁾ auch durch F
in alkalischer Lösung zu Vanillin oxydiert werden²⁾.



¹⁾ HAARMANN und REIMER, D. R. P. 93938 (1896).

²⁾ F. VON HEYDEN NACHFLG. D. R. P. 92007 (1895).

Namenverzeichnis.

- . 441.
47, 51, 58, 62, 83,
16, 257, 349, 358,
38.
29.
E. und A. E. 427.
i. 410, 416, 417.
. 340, 443.
T. 482.
ellschaft für Anilin-
ion 410.
R. 240.
. 491.
g, H. E. 471.
S. 47, 51, 52, 80.
al 16.
K. 436.
Anilin- und Soda-
391, 394, 474.
h. B. 339.
er, E. 326, 327, 329.
W. 270.
269.
54, 131, 493.
A. 471, 474.
I. 322.
J. 94.
L. 93.
C. 322.
A. R. 210.
63, 410.
melen, J. M. 156.
J. 273.
n, A. 322.
t, M. 342, 471, 474.
t 171.
36, 215.
. G. 202, 203, 284,
J. 92, 94, 114.
456.
. 92.
edler, E. 295.
308.
H. 315, 360.
nn, H. 226.
z, M. 60, 63, 73, 74,
43, 161, 162, 163, 164,
72, 177, 179, 180, 187,
197, 221, 223, 236, 295, 388,
419, 420, 436, 468, 471.
Boddaerd, R. J. 240.
Bodländer, G. 58, 107, 129, 281.
Boehringer, C. F. u. Söhne
319, 327, 328, 392, 462.
Boericke, F. 125, 342, 344.
Böttger 246.
Boettger, W. 58.
Borchers, W. 127, 264, 265,
285.
Bornemann, K. 191.
Bose, E. 37, 38, 106, 190,
257, 436, 458.
Boudouard, O. 209.
Bourgoin 479.
Brady, F. 329.
Brand, K. 318, 336, 337.
Brandeis, R. 382, 410.
Braun, L. 342.
Bredig, G. 42, 64, 82, 83,
129, 198, 200, 456, 471.
Brisce, F. T. 187, 347, 459.
Brochet, A. 322, 360, 488.
Brown, O. W. 252.
Browne, D. H. 252, 287.
Brühl, J. W. 54.
Brugnatelli 246.
Brunck, O. 209, 236, 239.
Brunner, E. 167.
Brunner, O. 492.
Brunner, Mond & Co. 293.
Buchner, M. 74, 326, 328.
Bugarski, St. 106, 121.
Bültmann, A. 320, 449, 481.
Bunsen, R. 137, 195, 227,
319, 387.
Burgess, Ch., 248, 252, 293.
Butters 280.
Canadian Copper Co. 287.
Le Carbone 229.
Cardew 16.
Carmichael 394.
Caro, H. 471.
Carpentier 16.
Carrara, G. 38.
Carnier, L. 427.
Caspary, W. A. 181, 189.
Castner, H. Y. 422, 423.
Castner Electrolytic Alkali
Co. 426.
Castner-Kellner-Compagnie
425.
Centnerszwer, M. 38.
Le Chatelier, H. 209.
Chemische Fabrik Griesheim-
Elektron 226, 394, 404, 443.
Chemische Fabrik auf Aktien,
vorm. E. Schering 465.
Chilesotti, A. 174, 308, 320,
328, 335.
Christophle 246.
Ciamician, G. 54.
Classen, A. 231, 238, 243.
Clement, A. A. 332.
Coehn, A. 155, 181, 184, 187,
190, 199, 274, 315, 476.
Coffetti, G. 171, 194, 257, 463.
Coggeshall, S. 112.
Cohen, E. 10, 23, 204.
Colas u. Gérard 394.
Collins, E. 41, 204, 215, 229,
259.
Consolidierte Alkaliwerke
Westeregeln 433.
Constam, E. J. 476.
Corbin 384.
Correns 150.
Cottrell, F. G. 167.
Coughlin, P. 442.
Crotogino, F. 125.
Crum Brown, A. 483.
Danneel, H. 202, 231,
Dannenberg, K. 181.
Darmstädter, F. 468.
Davy, H. 197.
Debray, H. 209, 285.
Déguisne, C. 84.
Denso, P. 209, 211, 226, 233,
236, 237.
Deprez 16.
Deville, H. St. Claire- 285.
Dießelhorst, H. 76.
Diethelm, B. 117.
Dittrich, M. 476.
Ditz, H. 436.
Dixon, A. 280.
Dolezalek, F. 141, 144, 145,
146.
Mc. Donald 394, 407, 408.
Dony-Hénault, O. 492.
Dorn 196.

Droßbach, G. P. 241.
Duclaux 93.
Durkee, F. 488.

Eberlein, V. 107.
Eckardt, M. 471.
Eckstein, K. 339.
Edison, Th. A. 153.
Egh, J. 273, 274.
Einhoven, W. 16.
Elbs, K. 141, 142, 202, 220,
296, 308, 314, 318, 322, 326,
327, 333, 334, 335, 336, 337,
440, 442, 457, 462, 466, 473,
475, 476, 482, 492, 493.
Elektrizitäts-Aktiengesell-
schaft, vormals Schuckert
& Co. 192, 382.
Electrolytic Alkali Co. 394.
Elkington 246.
Elmore-Gesellschaft 264.
Engelhardt, V. 191, 373, 374,
375, 380.
Engels, C. 245.
Entz 141.
Erlwein, G. 280.
Escherich, F. 337, 493.
Euler, H. 116.
Exner, F. 240.

Fahlberg 410.
Faraday, M. 36.
Farbenfabriken, vorm. Bayer
& Co. 466.
Farbwerke, vorm. Meister,
Lucius & Brüning 318, 321,
322, 463, 468.
Farup, P. 254.
Faure 149.
Ferchland, P. 191.
Feußner 5.
Finckelstein, A. 220.
Findlay, A. 207.
Fischer, A. 240, 244.
Fischer, F. 142, 216, 224, 296.
Fischer, R. 220.
Fizzi 158.
Fölsing 96.
Foerster, F. 41, 138, 169, 183,
185, 188, 199, 200, 202, 203,
209, 210, 215, 216, 229, 251,
257, 258, 259, 260, 286, 290,
294, 308, 315, 348, 349, 351,
353, 354, 356, 360, 395, 434,
440, 452, 479, 480, 490.
Fogh, J. 42, 360.
Fontana, A. 463.
Foster, A. R. 475.
Frank, A. 322.
Franke 19.
Franke, R. 265.
Fraunberger, F. 116, 194, 195,
221, 223.
Fredenhagen, C. 128, 129,
220.
Freudenberg, H. 234, 236,
240, 241.

Freundlich, H. 92.
Friedberger, O. 450, 473, 475,
489.
Friedemann 94.
Frießner, A. 245, 322, 446,
452, 470.
Fromm, O. 118, 203, 211, 248,
290, 292.
Fromme, C. 187.
Fuchs 162.
Funk, R. 207, 294.

Gahl, R. 145, 182.
Gattermann, L. 326, 332.
Gauß, W. 62.
Gerard 12.
Gesellschaft Volta 402.
Getman, F. 54.
Gibbs, Willard 120.
Gibbs, Wolcott 231.
Giorgis, G. 320.
Girard 229.
Glaser, F. 222, 418, 419, 421.
Glaser, L. 163, 177, 180, 201,
284, 290, 458, 459.
Gläser, M. 155.
Gläßner, A. 131.
Göttig, Chr. 248.
Goldschmidt, Hans 35, 74,
282.
Goldschmidt, Heinrich 326.
Goldschmidt, Th. 282.
Gooch, F. A. 240, 436.
Coppelsröder 492.
Gouy 200.
Graham, Th. 92, 200.
Gräfenberg, L. 127, 191.
Grätz, R. 23, 225.
Mc. Gregor, J. G. 66.
Grinberg, S. 222, 360, 387,
490.
Guarini 68.
Günther, E. 265, 289.
Günther, O. 138, 202, 290.
Gurwitsch 427.
Gutbier, A. 94.
Guye, Ph. 73, 397.
Gyr, K. 351, 434.

Haagn, E. 145.
Haarmann u. Reimer 494.
Haas, M. 379.
Haber, F. 34, 38, 107, 125,
129, 135, 169, 170, 88, 189,
191, 197, 198, 199, 200, 202,
208, 222, 249, 267, 270, 275,
286, 297, 301, 302, 305, 306,
307, 312, 326, 327, 329, 333,
360, 384, 387, 394, 419, 425,
427, 459, 490.
Hagenbach, A. 308.
Hahn, O. 42.
Hallwachs, W. 18.
Hambuechen, C. 248, 252,
293.
Hamilton, E. M. 280.
Hamonet, J. 482, 485.

v. Hansen, A. 471.
Hantzsch, A. 54.
Hardy, W. B. 92.
Hargreaves u. Bir
Hartmann u. Bra
Hasse, E. 292.
Hassel, C. 476.
Häußermann, C. 6
417.
Haydn 271.
von Hayek, H. 4.
Heathcote, H. L.
v. Hefner-Altenec
Heiberg, M. E. 21.
Heim, C. 141.
Heimrod, G. W.
215, 259.
v. Helmholtz, H.
97, 120, 160, 161.
Hempel, W. 42, 3.
Hendrixon, W. S.
Henry, V. 92, 93.
Heraus, W. C. 19.
Heringa, J. 462.
Hermite 375.
Herz, W. 440, 441.
v. Heyden's, F. 1
494.
Heydweiller, A. 1.
Hibbert, E. 320.
Hibbert, W. 158.
Hicks 293.
Hisinger 86.
Hittorf, W. 46, 61
221, 277.
Hofer, H. 443, 451
481, 483, 484, 4
van 't Hoff, J. H.
129, 134.
Hoffmeister, H. 6.
Hofmann, H. O.
Hoitsema, C. 200.
Holborn, L. 63, 7.
Hollard, A. 237, 1.
Holzt 23.
Hopfgartner, K. 6.
Höpfner, C. 274.
Hospitalier, M. 11.
v. Hübl 203, 259.
Hutchison C. T. 1.

Ihle, R. 135, 136.
Ikeda, K. 456.
Imhoff, P. 316.
Immerwahr, Cl. 3.
Inglis, J. K. 127.
Isenburg, A. 296.

Jäger, W. 10.
Jahn, H. 62, 63, 81
168, 481.
Jakoby 246.
Jakowkin, A. 124, 34.
Jannasch, P. 436.
Johnson, W. Mc.
Jones, H. 54.
Jordis, E. 92, 93.

- 51, 354, 395.
3, 159.
- 38, 249.
92.
336.
4.
465.
3.
6, 424.
77, 492.
B. C. 201.
V. 197, 420, 427.
65, 290.
17.
334.
V. 243.
20.
342.
i. 390, 476.
129.
C. 235, 488.
F. 9, 12, 14, 54,
79, 80, 84, 85,
436.
43, 477, 483, 490.
484.
36.
er 23.
14, 333.
96.
433.
45.
82.
R. 191.
r, H. 349, 351,
428, 429.
59.
7.194, 240, 436, 487.
- ski, St. 83.
H. 493.
327.
I. 375.
462.
G. 245, 251, 262.
alan, W. H. 342.
P. 209.
4.
P. 384.
200, 274.
27.
berg, M. Herzog
3.
G. 221, 223.
N. 202.
le, R. 131.
St. 5, 10, 208.
E. 92.
e, H. 210.
C. 143, 146.
n, L. 492.
62, 113, 310, 326,
8, 329, 332, 334, 482.
- Loebe, R. 442.
Lonnes, C. 180.
Loew, O. 456.
Lorenz, R. 38, 138, 218, 220,
295, 360, 377.
Lottermoser, A. 92, 93.
Lowry, T. M. 471.
Luckow, C. 231, 295, 323.
Luggin, H. 188.
Lunge, G. 375, 394.
Luther, R. 113, 127, 129, 136,
184, 191, 213, 216, 341, 347,
349, 358, 459.
- Magnus, G. 205.
Maltby, M. E. 79.
Marchese 264.
Margosches, B. M. 436.
Marie, C. 318, 339.
Marshall, H. 464, 471.
Matthes u. Weber 394, 405.
Maximowitsch, S. 293.
Mayer, A. 92.
Medway, H. F. 240.
Meidinger 110.
Mennicke, H. 282.
Merck, E. 336, 340, 493.
Merzbach, A. 462.
Meves, W. 440.
v. Meyer, E. 92.
v. Miller, O. 33.
v. Miller, W. 483, 484, 485, 486.
Möbius 275.
Moeller, G. 471.
Moest, M. 337, 457, 463, 477,
480, 481, 486, 493.
Moissan, H. 359.
Moore, R. W. 328.
Mott, W. R. 224.
Mugdan, M. 157, 220, 471.
Mulder, E. 462.
Müller, E. 61, 135, 136, 169,
181, 182, 183, 185, 186, 188,
217, 308, 315, 316, 322, 324,
325, 344, 348, 349, 353, 356,
359, 360, 438, 442, 444, 450,
452, 455, 457, 458, 467, 473,
475, 489.
Müller, W. J. 220.
Müller v. Berneck, R. 456.
Mulliken, S. G. 487.
Murray, 246.
Murray, T. S. 478, 480.
Muthmann, W. 116, 194, 195,
221, 223.
Mylius, F. 118, 203, 207, 210,
211, 248, 290, 292, 294.
- Nahnsen, G. 290, 292.
Naumann, K. 314, 336, 339.
Neisser, M. 94.
Nernst, W. 11, 38, 47, 51, 54,
62, 67, 83, 85, 103, 104, 106,
108, 111, 114, 127, 133, 134,
143, 163, 170, 171, 180, 184,
188, 189, 199, 208, 237, 436,
458, 459.
- Neumann, B. 116, 117, 195,
231, 266, 287.
Neumann, E. 187.
Niethammer 12.
Nissenson, H. 237, 243, 244.
Norden, K. 153, 224.
Noyes, A. A. 62, 63, 80, 81,
332, 342.
Nübling, R. 220, 284, 296.
- Oberer, E. 131, 464.
Oechsli, W. 452, 490.
Österreichischer Verein für
chem. und metallurgische
Produktion in Aussig 410,
416.
Oettel, F. 41, 42, 235, 241,
315, 319, 360, 365, 374, 375,
377, 379, 380, 383, 390, 482.
Ogg, A. 237.
Osaka, Y. 184, 190.
O'Shea 293.
Ost, H. 243.
Ostwald, W. 42, 47, 51, 58,
67, 82, 97, 108, 112, 113, 122,
140, 143, 171, 184, 187, 199,
203, 208, 220, 315, 348, 457.
Outhenin Chalandres fils u.
Co. 394.
Overbeck, A. 176.
- Palmaer, M. 111.
Pannain, E. 488.
Paschen, F. 112.
Paterno, E. 488.
Pauli, H. 428.
Paweck, H. 238, 239, 240.
Perkin, F. M. 238, 240, 463.
Perrin, J. 92.
Peters, R. 129, 134.
Petersen, J. 477, 481, 483.
Petit, J. 222.
Pfannhauser, W. 201, 245,
251, 254.
Pfeffer 48.
Pfeffermann, E. 339.
Philipps 141.
Piccini, A. 320.
Pick, W. 297.
Pickersgill, M. 465.
Picton, H. 92.
Piguet, A. 185, 188, 479, 480.
Plank, M. 106.
Planté, G. 149, 152.
Poggendorf, J. C. 187, 200,
203, 205, 297.
Pollack 225.
Precht, H. 392.
Price, T. S. 471.
Pückert, M. 390.
Pukall, W. 74.
Puls, K. 462.
- Quincke, G. 88, 89.
- Raoult, F. M. 50, 249.
Regelsberger, F. 467.

- Reinders, W. 176, 208.
 Reindl, L. 338.
 v. Reiß, M. A. 243.
 Resenschenk, F. 94.
 Reuter, M. 197.
 Reynolds 38.
 Rhodin, G. A. 425.
 Richards, J. W. 425.
 Richards, Th. 9, 37, 40, 41, 113, 202, 206, 215, 259.
 Richarz, F. 180, 446, 471, 472, 474.
 Ringer, W. E. 204.
 Ritter 462.
 Rixon, F. W. 202.
 Roberts-Austen, W. 248.
 Roeber, E. F. 157.
 Roever, F. 96.
 Rohde, A. 333.
 Roloff 51.
 Root, J. E. 236.
 Roseleur 250.
 Rostosky, L. 159, 394.
 Roth, W. 342.
 Rudolphi, M. 83.
 Rüdorff, F. 231.
 Rühlmann 23.
 Ruer, R. 222.
 Ruß, R. 135, 188, 189, 301, 306, 307.

Sack, M. 197, 198, 419, 459.
 Sackur, O. 106.
 Salkowsky, H. 277.
 Salomon, E. 476.
 Salzbergwerk Neu - Staßfurt 407, 466.
 Salzer, F. 476, 481, 482.
 Samartani 68.
 Sammet, G. V. 80, 81, 341, 349.
 Sand, H. 174, 240.
 Sand, J. 349, 358.
 Sauer, L. 112, 113.
 Schaum, R. 131.
 Scheurer-Kestner 488.
 Schick, K. 170.
 Schlundt, H. 38.
 Schmidt 23.
 Schmidt, O. 192.
 Schmitt, J. 310.
 Schmitz, K. 336, 337.
 Schmucker 241.
 Schnabel, C. 264.
 Schoop, M. U. 192.
 Schoop, P. 137, 141, 191, 375.
 Schöne, G. 210.
 Schönherr, O. 457, 472, 473.
 Schrader, A. 66.
 Schuckert & C. 192, 382.
 Schultze, H. 92.
 Schwab, F. J. 269.
 Schwerin, Graf B. 95.

 Sebor, J. 492, 493.
 Seidel, O. 41, 201, 203, 215, 258, 259.
 Seidensticker, J. 342.
 Senn, H. 202, 284, 285, 294.
 Setschenow, J. 342.
 Sheldon 159.
 Sieg, E. 141, 153.
 Siegrist, J. 173.
 Siemens, A. 199.
 v. Siemens, W. 5, 9, 246.
 Siemens & Halske 14, 19, 282, 376, 466.
 Sieverts, A. 375.
 Silbermann, F. 327.
 Skrabal, A. 293.
 Skirrow, F. W. 457.
 Slaboszewicz, J. 493.
 Smale, F. J. 177.
 Smith, Edgar F. 231, 237, 475.
 Smith, J. F. 462.
 Smith, W. A. 82.
 Société Chimique des Usines du Rhône 440.
 Sokolow, A. P. 179, 188.
 Soldati 158.
 Soller, M. 467.
 Solvay & Co. 421.
 Specketer, H. 438.
 Spence & Sons, P. 321.
 Spitzer, F. 117, 171, 234, 253, 325.
 Sprösser, L. 228, 369.
 Stadion, Graf 490.
 Steele, B. D. 62.
 Steiner, O. 410, 415, 416, 418.
 Steiner, P. 342.
 v. Steinwehr, H. 79, 80, 240.
 Stern, M. 339.
 Stockmeier, H. 245.
 Stodel 92.
 Stöckhardt 23.
 Straneo, P. 316.
 Stramer, W. 254.
 Straßer 182.
 Street 229.
 Street, E. A. G. 316.
 Streintz, F. 5, 144.
 Strengers, Th. 204.
 Stroof 394.
 Stull, W. N. 37.
 Le Sueur 394.
 Sulc, O. 462.
 Suler, Ber 325.
 Sullivan, E. C. 125.

Tafel, J. 183, 314, 317, 323, 335, 336, 337, 338, 339, 340.
 Tanatar, S. 191, 324, 462.
 Tardy, A. 73, 399.
 Teeple, J. E. 442.
 Tessarin, U. 38.

 Thatcher, O. T. 446, 456, 469.
 Thiel, A. 294.
 Thoma, M. 200.
 Thomsen, J. 351.
 Thomson 120.
 Thompson, S. 23, 274.
 v. Tiesenholt, W. 353.
 Tolloczko, St. 38.
 Töpfer, H. V. 199.
 Torrente, M. 280.
 Tower, O. F. 133.
 Traube, M. 180, 471.
 Traube, W. 456.
 Tudor 152.
 Tuttle, K. 277.

Umbreit & Matthes 133.
 Ulke, Titus 264.
 Ulmann, C. 203.
 Ulsch, K. 308, 323.
 Uslar, M. 280.

Vagt, A. 54.
 Villeroy & Boch 74, 468.
 Villinger, V. 471, 474.
 Vogel, A. 308.
 Volckmar 149.
 Völlmer 196.
 Volta 97, 109.
 Vortmann, G. 231, 323, 411.

Waddell 141.
 Walker, J. 419, 483.
 Walker, W. H. 382.
 Walden, P. 37, 38, 54, 81.
 Warburg, E. 38.
 Weber, J. 183, 308, 315, 316.
 Wehrlin, H. 169, 360.
 Weinschenk, A. 338.
 Werner, A. 54.
 Westhaver, J. B. 126, 450.
 Wiedemann, G. 88.
 Wilsmore, T. M. 114, 191.
 Winkler, Cl. 238, 239.
 Winteler, F. 490.
 Wogrinz, A. 335.
 Wohlwill, E. 216, 223, 268, 277.
 Wohlwill, H. 217, 360.
 Wöhler, L. 190.
 Wolff, O. 19.
 Wolmann, L. 237.
 Wright 246.
 Wünsche, A. 433.
 Wurtz 486.

Zacharias, J. 23, 141.
 Zechlin 325.
 Zellner, J. 227.
 Zorn 324.
 Zschoche, R. 493.

Sachverzeichnis.

, el. Reduktion 339.
 . Reduktion 337.
 Entstehung an der Anode 483.
 Graphit 229.
 Verfahren zur Gewinnung von
 d Alkali 427.
 re 489.
 atoren 140.
 agam, Entstehung an der Ka-
 7 — Potentiale der A. 419 — Zer-
 der A. durch Wasser 419, 420.
 omide, Elektrolyse der A. 428.
 loridlösungen, Polarisations-
 g 377.
 loridelektrolyse mit Kohlen-
 369 u. ff., 388 — Verlauf der A.
 iaphragma in alkalischer Lösung
 f. — Verlauf der A. ohne Dia-
 a in angesäuerter Lösung 364 —
 der A. ohne Diaphragma in neu-
 ösung 362, 363.
 anide, Verhalten bei der Elek-
 234, 488.
 winnung bei der Chloridelek-
 390, 391 — nach dem Acker-
 en, s. dieses — nach dem Dia-
 enverfahren, s. dieses — nach
 ockenverfahren, s. dieses — nach
 uecksilberverfahren, s. dieses.
 alogenide, Zersetzungsspannun-
 3.
 dide, Elektrolyse der A. 434.
 ulze, Dissoziationsgrad 83 — ano-
 Verhalten gemischter A. bei der
 lyse 485.
 lfide, Verhalten bei der Elektro-
 8.
 e, Verhalten aliphatischer, an der
 492.
 umanoden, hohe Polarisierbar-
 4.
 nsäure und ihre Salze, Verhalten
 r Elektrolyse 451, 454, 481.
 ophenol 332.
 ophenolsulfosäure 332.
 iumsalze, Dissoziationsgrad 83.
 9.
 meter (Strommesser) 13 u. ff.
 stunde 9.
 327, 328, 335.
 chwarz 492.
 n 45 — Entladung von A. 458.

Anker der Dynamomaschine 25.
 Anode 36.
 Anoden, lösliche 205 — teilweise lösliche
 205 — unlösliche 205 — Einfluß mecha-
 nischer Bearbeitung auf die Löslichkeit
 von A. 207 — Elektrolyse mit löslichen
 206 — Entstehung mehrerer Arten von
 Ionen aus löslichen A. 212 — Verhalten
 unreiner A. bei der Auflösung 211.
 Anodenmaterial, Einfluß des A. auf el.
 Oxydationen 448.
 Anodenschlamm 206, 211 — der Blei-
 raffination 285 — der Goldraffination 279,
 280 — der Kupferraffination 265, 267,
 273 — der Nickelraffination 286 — der
 Silberaffination 277 — der Zinkraffina-
 tion 292.
 Anthrachinon 463, 467.
 Antimon, elektroanalytische Bestimmung
 243.
 Antimon, explosives 204.
 Äquivalent-Leitvermögen 77.
 Aromatische Nitroverbindungen, el.
 Reduktion 326.
 Asbestdiaphragmen bei der Chlorid-
 elektrolyse 408.
 athan, Entstehung aus Acetaten 478.
 Äthylen, Entstehung an der Anode 482, 483.
 Azobenzol 314, 330, 335.
 Azofarbstoffe, Verhalten bei der el.
 Reduktion 334.
 Azokörper, Entstehung gemischter 334.
 Azoverbindungen, allgemeine Darstel-
 lungsweise 331.
 Azoxyanisol 329.
 Azoxybenzol 328, 329, 332, 335.
Badspannung 70.
 Bäderanordnung für Galvanostegie und
 Galvanoplastik 247.
 Baryumchlorat, Darstellung 385.
 Basen, Dissoziationsgrad 84.
 Benzhydrol 337.
 Benzpinakolin 337.
 Benzoësäure, Verhalten bei der Elektro-
 lyse 482.
 Benzophenon, el. Reduktion 318, 337.
 Bernsteinsäure, Verhalten bei der Elek-
 trolyse 483, 484.
 Bewegung des Elektrolyten, Einfluß der
 B. auf den Verlauf von Elektrolysen 173.
 Bezugselektroden 112, 115, 116.

- Bleichlauge, Aktivierung von B. 375 — Chromatzusatz bei der Herstellung von B. 375 — Darstellung durch Elektrolyse von Chlornatriumlösung 373 u. ff. — Darstellung durch elektrolytisch erzeugtes Chlor 373, 409 — Herstellung mit dem Kellnerschen Apparat 376 — Herstellung mit dem Haas-Oettelschen Apparat 379 — Herstellung mit dem Schuckertschen Apparat 382 — Salz- u. Energieverbrauch bei der Herstellung von B. 374.
- Blei, elektroanalytische Bestimmung 245 — geschmolzenes, als Kathode bei der Chloridelektrolyse 427.
- Bleikathoden, Präparierung von B. 336.
- Bleiraffination 284.
- Bleisammler 141 — Abhängigkeit der EMK des B. von der Säurekonzentration 144 — Beziehung zwischen Gewicht u. Kapazität 153 — Einbau der Platten im B. 150 — Entlade- u. Ladekurve 145 — Formierung nach PLANTÉ 149, 152 — Formierung gepasteter Platten 150 — Groboberflächenplatte 152 — Herstellung mit gepasteten Platten 149 — innerer Widerstand 145 — Kapazität 146 — Klemmenspannung 145 — zulässige Lade- u. Entladestromstärke 151, 152 — Nutzeffekt 147 — Reinheitsgrad der Schwefelsäure für den B. 148 — Selbstentladung 147 — Sulfatierung 148 — Temperaturkoeffizient 144 — für Traktionszwecke 153 — Vorgänge bei der Entladung und Ladung 142.
- Bleisuperoxyd als Anodenmaterial 226 — Darstellung aus Bleioxyd 443 — Darstellung aus Blei 295 — katalytische Wirkungen des B. bei el. Oxydationen 450, 467.
- Bleiweiß, Darstellung 295.
- Blei, Verhalten bei anodischer Polarisierung 214, 217, 220.
- Brennstoffelemente 127, 140.
- Brom, Einwirkung auf Alkalien 349, 351 — technische Gewinnung durch Elektrolyse 432.
- Bromentladung an glattem Platin 345.
- Bromoform 442.
- Bromate, chemische Entstehung der B. 352 — Entstehung bei der Bromidelektrolyse 429 u. ff. — technische Darstellung der B. 432.
- Brownesches Verfahren zur Aufarbeitung von Kupfernickellegierungen 288.
- Bunsensches Element 137.
- Buttersaures Kalium, Verhalten bei der Elektrolyse 482.
- C**alciumchlorat, Darstellung C. 385.
- Carosche Säure 471, 475.
- Cerisulfat 463.
- Chemisches Gleichgewicht 54.
- Chemische Ketten 128.
- Chinhydron, Elektrodenpotentiale bei der Reduktion und Oxydation von C. 303.
- Chlor, Einwirkung auf Alkalien 349, 351 — Herstellung von flüssigem C. 391 — Hydrolyse des C. 349.
- Chloral 443.
- o-Chloranilin 332.
- p-Chloranilin 332.
- Chloratbildung, anodische 357.
- Chlorate, chemische Entstehung 352 — Entstehung der C. durch Elektrolyse 362 u. ff. — technische Herstellung der C. 382 u. ff.
- Chlorentladung an glattem Platin.
- Chlorgewinnung 391 — nach dem phragmenverfahren, s. dieses — nach dem Glockenverfahren, s. dieses — nach dem Quecksilberverfahren, s. dieses.
- Chlorierung organischer Verbindungen 391, 440.
- Chlorige Säure, Verhalten bei der Elektrolyse 490.
- Chlorkalium, Reinheit u. Reinigung des technischen C. 392.
- Chlornatrium, Elektrolyse von geschmolzenem C. 427 — Reinheit u. Reinigung des technischen C. 393.
- Chlorpentan 486.
- Chlorsäure, Entstehung der C. durch Elektrolyse der Salzsäure 387.
- Chlorstickstoff 443.
- Chrom, Abscheidung aus wässriger Lösung 195 — Verhalten bei anodischer Polarisierung 219.
- Chromatzusatz zur Verhinderung der Reduktion 316.
- Chromgelb, Darstellung 295.
- Chromosalze, Darstellung 319.
- Chromsäureelement 137.
- Chromsäure, Regeneration der Clarkschen Element 10.
- Compensationsverfahren nach GENDORFF 19, 97.
- Coulomb 9.
- Coulombzähler 23.
- Coulometer 40.
- Cyanalkalien, Verhalten bei der Elektrolyse 234, 488.
- Cyanate, Entstehung aus Cyanid.
- Cyanidlaugerei von Golderzen.
- D**ampfdruck von Lösungen 49.
- Dampfkraft als Triebkraft für Dampfmaschinen 33.
- Daniellsche Ketten, allgemeine Beschreibung der D. 109.
- n-Dekandikarbonsäure 484.
- Depolarisatoren bei Elektrolyse 299.
- Depolarisatoren in galvanischen Elementen 136, 137.
- Dialyse 91.
- Diaphragmen, alkalibeständig, Durchlässigkeit von D. 73 — elektrischer Widerstand von D. 74 — Porosität von D. 73 — säurebeständige D. 74.
- Diaphragmenapparat von MCNEIL zur Chloridelektrolyse 408 — Durchfluß von der Anode zur Kathode — D. von HARGREAVES & BIRD zur Chloridelektrolyse 408.

gmenverfahren zur Herstel-
 Chlor und Alkali 390, 394 —
 ingsart, Griesheimer Verfahren
 betrieb mit unangreifbaren Ano-
 , 404 — Betrieb mit Kohlen-
 en 402 — Einfluß der Diffusion
 Einfluß der Stromdichte 401 —
 der Temperatur 401 — Eisen-
 xydanoden 404 — Entwicklung
 394 — Stromausbeute an Alkali
 . 395 u. ff., 400 — Stromausbeute
 r 401 — Reinheit des entstehen-
 lers 403, 406 — Reinheit der er-
 Alkalien 407 — Wirkung der
 osmose beim D. 399 — Zement-
 gmen 394, 405.
 rizitätskonstante 90 — Werte
 für einige Flüssigkeiten u. festen
 91.
 n 48.
 nsvorgänge beim Diaphrag-
 fahren 399 — D. an polarisierten
 den 167.
 ylmethan 337.
 ationsgrad, Änderung des D.
 andere Elektrolyte 55 — Ände-
 es D. mit der Temperatur 85 —
 lung des D. 54, 80. — D. ver-
 ner Verbindungsreihen 83 — D.
 assers 85.
 ationskonstante des Wassers
 at 452, 470.
 andikarbonsäure 484.
 schicht, elektrische 99.
 ilengalvanometer nach DE-
 ARSONVAL 15.
 leninstrumente 15.
 maschine, Anordnung der D.
 . für Galvanostegie und Galvano-
 247 — Grundprinzip der D. 24 —
 gsgrad der D. 31 — Wirkungs-
 ler D. 26.
 .
 llungsgeschwindigkeit von
 ionspotentialen 136.
 -Element 10.
 elektrolytische Herstellung von
 E. 293 — passiver und aktiver Zu-
 20 — Verhalten löslicher Anoden
 214 — Wasserstoffgehalt des elek-
 ch abgeschiedenen E. 200.
 yduloxyd als Anodenmaterial
 4.
 mmler, Beziehung zwischen Ge-
 ind Kapazität 159 — Einrichtung
 nach EDISON 153 — Entlade- u.
 rve des E. 158 — Nutzeffekt des
 — Temperaturkoeffizient des E.
 Vorgänge bei der Entladung und
 g im E. 155.
 ure Salze 297.
 che Doppelschicht 99.
 che Energie 1.
 ches Verhalten von Suspen-
 88, 90.

Elektrischer Widerstand 4 — Mes-
 sung des e. W. 21.
 Elektrizität, materielle Natur der E. 52
 — positive und negative 3 — statische 2
 — strömende 2.
 Elektrizitätsmenge 1, 4.
 Elektrochemisches Äquivalent 39.
 Elektrode 36.
 Elektroden, Diffusionsvorgänge an pola-
 risierten E. 167 — Polarisierung von E.
 165 — Verarmungserscheinungen an po-
 larisierten E. 167.
 Elektrodenpotentiale, Bestimmung d.
 E. während Stromdurchganges 169 —
 Beziehungen der E. zur Stromdichte
 168 — E. bei der Zersetzungsspannung
 162.
 Elektrolyse, allgemeiner Mechanismus
 der E. 69.
 Elektrolyt 37.
 Elektrolytgold, Reinheit des E. 280.
 Elektrolytische Dissoziation 54.
 Elektrolytischer Lösungsdruck 99.
 — das Maß der freien, chemischen Ener-
 gie 120.
 Elektrolytische Oxydation 444.
 Elektrolytische Potentiale 116.
 Elektrolytische Reduktion 298.
 Elektrolytische Vorgänge, Geschwin-
 digkeit von e. V. 170.
 Elektrolytkupfer, Reinheit des E. 273.
 Elektrolytnickel, Reinheit des E. 289.
 Elektromotorische Kraft 6 — Bestim-
 mung der EMK 19, 97.
 Elektronen 52.
 Elektroosmose 87 — Anwendung der
 E. in der Gerberei 96 — E. beim Dia-
 phragmenverfahren 399 — Theorie der
 E. 89.
 Element, Bunsensches 137 — Chrom-
 säure- 138 — Grovesches 137 — Kupron-
 138 — Leclanché- 139 — Meidingersches
 110.
 Elmoresches Verfahren 263.
 Energieausbeute 70.
 Erdalkalisalze, Dissoziationsgrad 83.
 Erg 11.
 Essigsaure Salze, Verhalten bei der
 Elektrolyse, s. Kaliumacetat 477.
 Estersäuren, Verhalten der Kaliumsalze
 der E. bei der Elektrolyse 483.
 Fällung eines Metalles durch ein anderes
 118, 248.
 Faradaysches Gesetz 36, 47, 53.
 Ferricyankalium 466.
 Ferrosalze, Darstellung 319 — elektro-
 motorisches Verhalten der F. 128.
 Flüssigkeitsketten 105.
 Fluor, Darstellung 359 — Verhalten gegen
 Wasser 348.
 Formierung des Bleisammlers nach
 PLANTÉ 149 — der Groboberflächen-
 platte im Bleisammler 152 — der
 gepasteten Platten des Bleisammlers
 150.
 Freie Energie 120.

- G**alvanische Elemente, Beziehung der EMK der g. E. zur Wärmetönung ihrer chemischen Vorgänge 121 — chemische Vorgänge in g. E. 101, 120, 122 — EMK der g. E. 101 — osmotische Theorie der g. E. nach NERNST 98 u. ff. — Natur der g. E. 97 — von g. E. gelieferte Stromstärke in Beziehung zur Geschwindigkeit ihrer chemischen Vorgänge 136 — Temperaturkoeffizient 121.
- Galvanische Metallniederschläge, Porosität der g. M. 250.
- Galvanisieren durch Eintauchen 248.
- Galvanoplastik 246, 256 — Arbeitsweise bei der G. 261.
- Galvanostegie 245, 247.
- Gasanalytische Verfolgung von Elektrolysen 42.
- Gasadsorption an Elektroden 188.
- Gasgesetze 48, 49.
- Gasketten 125.
- Gaskonstante 48.
- Gaskraftmaschine zum Antrieb von Dynamomaschinen 33.
- Gefälldraht 8.
- Gefrierpunkt von Lösungen 49.
- Gefrierpunktserniedrigung durch Elektrolyte 51.
- Gepastete Platten im Bleisammler 149.
- Gerberei, elektrische 96.
- Geschwindigkeit elektrischer Vorgänge 170.
- Gießbarmachen des Tons 94.
- Gleichgewicht, chemisches 54.
- Gleichgewichtskonstante 55.
- Glockenverfahren zur Herstellung von Chlor u. Alkali 390, 409 — erreichbare Alkalikonzentration 415 — Ausführung 416, 417 — Badspannung 416 — Einfluß des Anodenmaterials 412, 418 — Entstehung der Grenzschicht 411 — Stromdichte 415 — Stromausbeute 412, 417 — Temperatur 416.
- Glutarsäure, Verhalten bei der Elektrolyse 484.
- Gold, galvanische Überzüge von G. 254 — Verhalten bei anodischer Polarisierung 216, 223, 277, 278.
- Goldabscheidung aus Platinlösungen 280.
- Goldgewinnung aus Cyanidlösungen 281.
- Goldraffination, Anodenschlamm bei der G. 279, 280 — Ausführung der G. 280 — Stromausbeute bei der G. 279 — Stromdichte bei der G. 277 — Verhalten von Goldanoden bei der G. 277, 278.
- Graphitanoden, Chemisches Verhalten der G. 230 — Herstellung von G. 229.
- Griesheimer Verfahren 405.
- Grovesches Element 137.
- Gülchersche Thermosäule 24.
- H**aas-Oettelscher Apparat zur Herstellung von Bleichlauge 379.
- Halbdurchlässige Membran 48.
- Halogene, elektromotorisches Verhalten der H. 123 — Löslichkeit der H. in Halogenidlösungen 342 — Löslichkeit der H. in Wasser 341 — Potentiale — quantitative Bestimmung u. der H. durch Elektrolyse 436 — umkehrbare el. Abscheidung der Halogenate, chemische Entstehung der H. 351.
- Halogenatbildung, Möglichkeiten der H. bei der Elektrolyse 357 — sekundäre H. bei der Elektrolyse 435.
- Halogensauerstoffverbindungen, Reduktion der H. 359.
- Halogenwasserstoffsäuren, Zersetzungsspannungen der H. 436.
- Harnsäure, el. Reduktion der H. 359.
- HERMITES Verfahren zur Elektrolyse von Meerwasser 375.
- n-Hexadekandikarbonsäure, Hintereinanderschaltung 8.
- Hitzdrahtinstrumente 16.
- HÖPFNERS Verfahren zur Aufarbeitung von Kupfernickellegierungen 287 — Kupfergewinnung 274 — der Kupfergewinnung 293.
- Hydrazobenzol 314, 330, 331, 332.
- Hydrazone, el. Reduktion der H. 331.
- Hydrazoverbindungen, allgemeine Darstellung der H. 331.
- Hydrierung ungesättigter Säuren 92.
- Hydrogel 92.
- Hydrolyse des Chlors 349.
- Hydrosol 92.
- Hydrosulfite, Darstellung 322.
- Hydouracil 338.
- Hydroxyde, Darstellung aus Anoden 295 — Entstehung von Hydroxyden an der Kathode 196.
- Hydroxylamin, Darstellung 322.
- Hypobromite, Entstehung bei der Elektrolyse 428 — Hydrolyse 351 — primäre el. Oxydation der H. 431.
- Hypochlorite, Höchstwerte der Konzentration der H. bei der Elektrolyse 381 — Hydrolyse der H. 351 — kinetische Primärreaktion der H. 358 — Verhalten bei der Elektrolyse — Zersetzungsspannung der H. 358.
- Hypohalogenite, Entstehung der H. — Entstehung der H. durch Elektrolyse 355 — Sauerstoffentwicklung der H. 375.
- Hypoiodite, Entstehung der H. bei der Jodidelektrolyse 435 — Hydrolyse 351.
- Hyponitrite, Entstehung bei der Reduktion der Nitrite 325.
- I**ndium, elektrolytische Abscheidung von I. 45, 53 — Erkennung der I. eines Salzes 65 — isomere Indiumverbindungen von I. 300, 444, 460 — unvollständige Wanderung der I. 79 — Vorhandensein freier I. 47 — Wanderungsgeschwindigkeit der I. 59, 61.
- Ionenprodukt des Wassers 86.

- mwandlung von Ionen 300, 444,
 alkohol 337.
 amin 339.
 irkung auf Alkalien 351 — Elek-
 tentiale bei der Reduktion u.
 lung von J. 303 — quantitative
 ung neben Brom u. Chlor 439.
 chemische Entstehung der J. 352
 tellung der J. 436 — Entstehung
 ei der Jodidelektrolyse 435.
 n 440.
 es Gesetz 12.
 im, elektroanalytische Bestim-
 233, 236, 243.
 m-Element 10.
 mraffination 294.
 mchlorid, Dissoziationsgrad 84.
 ge, Konzentrierung bei der Elektro-
 it Diaphragma 66.
 acetat, Elektrolyse des K. 477 —
 des Anodenmaterials auf die
 lyse des K. 479 — Einfluß des
 auf die Elektrolyse des K. 478 —
 lyse in Gegenwart fremder Neu-
 e 480.
 bichromat, Darstellung aus Ka-
 romat durch Elektrolyse 66.
 chlorat, Darstellung 384.
 chlorid, Elektrolyse des K. s.
 gewinnung und Chlorgewinnung —
 it und Reinigung des technischen
 .
 salze der Estersäuren, Verhalten
 r Elektrolyse 483.
 lelektrode 112.
 , Beziehung der K. zum Joule 11.
 ät galvanischer Elemente 43.
 relektrometer 98.
 saures Kalium, Verhalten bei
 elektrolyse 482.
 atoren 135.
 ische Wirkungen des Anoden-
 als 450 — des Kathodenmaterials
 9 — im Elektrolyten gelöster Stoffe
 ydationen 456.
 orese 87.
 en 45.
 e 36.
 enauflockerung 198.
 enmaterial, katalytische Wir-
 n des K. 308, 309.
 lenzerstäubung 198.
 ische Metallniederschläge,
 eitung an Flüssigkeitsoberflächen
 - Beschaffenheit der k. M. bei ver-
 ener Stromdichte 201 — Einfluß
 kolloiden 203 — aus Komplexsalz-
 en 202, 249 — Kristallisation der
 201.
 rscher Apparat zur Herstellung
 leichlauge 376.
 rsche Schaltung beim Queck-
 verfahren 424.
 , el. Reduktion der K. 336.
 Kilowatt 11.
 Klemmenspannung 7.
 Knallgascoulometer 41.
 Kobalt, elektroanalytische Bestimmung
 242 — elektrolyt. Herstellung 294.
 Kobaltisalze 463.
 Koffein, el. Reduktion des K. 315, 338.
 Kohlenanoden, Angreifbarkeit bei ano-
 discher Polarisierung 228 — Bestimmung
 der Haltbarkeit der K. bei der Chlorid-
 elektrolyse 371 — Herstellung der K. 227
 — Verhalten bei der Chloridelektrolyse
 369, 388.
 Kohlrausch'sche Gesetze 78.
 Kollektor 27.
 Kolloidale Lösungen 91.
 Kolloide, Beständigkeit 92 — Elektrisches
 Verhalten der K. 91 — Fällbarkeit der
 K. durch Elektrolyte 92 — Fällbarkeit der
 K. durch Radiumstrahlen 93 — Gegen-
 seitige Fällung der K. 93 — physio-
 logische Bedeutung der K. 94.
 Kommutator 27.
 Komplexe Ionen, Gleichgewicht in Lö-
 sung 58.
 Komplexsalze, Einfluß der K. auf das
 Verhalten löslicher Anoden 217 — Ein-
 fluß auf die Form der Metallniederschläge
 202, 249 — Ionenkonzentration in Lö-
 sungen der K. 107 — Metallabscheidung
 aus den Lösungen der K. 170, 172 —
 Metallpotentiale gegen Lösungen der K.
 107, 117 — Verhalten bei quantitativen
 Metallabscheidungen 234.
 Konstantan 5.
 Konzentrationsketten 104.
 Korksäure 484.
 Kupfer, Abscheidung von K. an der Anode
 216, 260 — elektroanalytische Bestimmung
 241 — galvanische Überzüge von K. 252
 — Verhalten bei anodischer Polarisierung
 216, 218, 260.
 Kupferanoden, Verunreinigungen tech-
 nischer 265.
 Kupfercoulometer 41 — Theorie der
 Fehler des K. 259.
 Kupferchlorürlösung, Elektrolyse von
 K. 274, 288.
 Kupfergewinnung mit unlöslichen Ano-
 den 274, 275.
 Kupfernickspeise bzw. -legierung,
 Aufarbeitung 287.
 Kupferniederschläge, Struktur d. K. 259.
 Kupferoxydul, Entstehung bei der Elek-
 trolyse von Kupfersulfat 257.
 Kupferraffination, Anodenschlamm bei
 der K. 265, 267, 273 — Badtemperatur
 und Badspannung 269 — Bäderanord-
 nung und Schaltung 270, 271 — Elek-
 trolyt 268 — Grundzüge der K. 265 —
 Strom- und Energieausbeute 271, 272 —
 Stromdichte 269 — Veränderungen des
 Elektrolyten 269, 270 — Verhalten der
 Anodenbestandteile 266, 267.
 Kupferrohre, Herstellung nahtloser 263.
 Kupfersulfatlösungen, Theorie der
 Elektrolyse von K. 256.

Kuprosulfat, Entstehung an der Kathode 256, 321 — in Kupfersulfatlösungen 216.
Kupron-Element 138.
Kupfer-Zink-Akkumulator 141.

Leclanché-Element 139.

Legierungen, anodisches Verhalten von L. 207 — Bildung von L. mit der Kathode 197 — elektrolytische Abscheidung von L. 199 — elektromotorisches Verhalten der L. 208 — Entstehung von L. bei niedriger Temperatur 248 — Struktur der L. 207.

Leiter erster Klasse 37 — zweiter Klasse 37.

Leitvermögen, Abhängigkeit des Äquivalent-L. von der Konzentration 78 — Abhängigkeit des spezifischen L. von der Konzentration 76 — Äquivalent-L. 77 — Bestimmung des L. 75 — Einheit des L. 75 — Grenzwerte des Äquivalent-L. 79, 81 — Regelmäßigkeiten des L. für verschiedene Salzreihen 83 — spezifisches L. 74 — spezifisches L. von Chlorkaliumlösungen 76 — spezifisches L. des Wassers 85 — Temperaturkoeffizient des L. 84.

Lithiumchlorat, Darstellung 385.

Löslichkeitsprodukt 57.

Lösungsdruck, elektrolytischer 99.

Magnetisches Feld 13.

Malonsäure, Verhalten bei der Elektrolyse 483, 484.

Malonsäureester, Verhalten der Natriumverbindung des M. bei der Elektrolyse 487.

Mangan, Abscheidung aus wässriger Lösung 196 — Verhalten bei anodischer Polarisierung 220.

Manganin 5.

Manganisalze 462.

Mangansuperoxyd, Entstehung des M. an der Anode 245, 462.

Marchese-Verfahren 264.

Massenwirkungsgesetz 54.

Meerwasser, Elektrolyse 375.

Meidingersches Element 110.

Metalloberflächen, Reinigung der M. für die Galvanostegie 247.

Metallometrische Wage 250.

Metallpotentiale gegen Lösungen einfacher Metallsalze 116 — gegen Lösungen komplexer Metallsalze 107, 117.

Metallverbindungen, Fällung von M. aus wässriger Lösung 248 — Isolierung der M. 209 — Natur der M. 209.

Methylalkohol, Entstehung aus Acetat 478 — Verhalten bei der Oxydation 478, 492.

Mittelleiter 45 — Benutzung bei der Herstellung von Bleichlauge 377 — Benutzung bei der Kupferraffination 271.

Molybdän, Darstellung von Salzen des dreiwertigen M. 320.

Multiplensystem 270.

Natriumchlorat, Darstellung

Natriumchlorid, Elektrolyse s. Alkaligewinnung und Chlorge — Reinheit und Reinigung chemischen N. 393.

Nebeneinanderschaltung 9.

Nebenschlußmaschine 28.

Nernst-Lampe 38.

Nernstsche Formel für Pot von Elektroden 103, 164.

Neutron 52.

Nickel, elektroanalytische Best. 233, 235, 242 — galvanische Best. von N. 251 — technische Trennung Kupfer 287 — Verhalten bei anodischer Polarisierung 221, 223, 252.

Nickelgalvanos 262.

Nickelraffination 286.

Nitraniline, Verhalten bei der Reduktion 333.

Nitrate, el. Reduktion 308, 32 — Reduktion zu Nitriten 325.

Nitrite, Darstellung durch el. Reduktion 325 — el. Reduktion der N. 32

Nitrobenzol, el. Reduktion 306, 312, 326.

Nitrobenzophenon, Verhalten bei el. Reduktion 335.

p-Nitrobenzylalkohol 493.

Nitrophenole, Verhalten bei der Reduktion 334.

Nitrosobenzol 312, 326.

Nitroverbindungen, allgemeine Bestimmung ma der el. Reduktion von N. 331 — el. Reduktion aromatischer N.

Normalelektroden 112, 115, 1

Normalelemente 10, 110.

Normalkalomelektrode 112

Normalwasserstoffelektrode

OHM 9.

Ohmsches Gesetz 4.

Ökonomie elektrolytischer Zelle 70.

Osmotischer Druck 48 — Gesetze o. D. 48, 49.

Ostwaldsches Verdünnungsgesetz
Oxalsäure und ihre Salze, Verhalten bei der Elektrolyse 449, 451, 48

Oxime, el. Reduktion 339.

Oxydation durch Elektrolyse
Einfluß des Anodenmaterials 448
Einfluß der Stromdichte 454 — Einfluß der Temperatur 453 — katalytische Wirkung 450, 456 — Potentialsteigerung durch indifferente Anionen 457.

Oxydationsmittel, Potentiale 128 u. ff.

α -Oxysäuren, Verhalten bei der Elektrolyse 484.

β -Oxysäuren, Verhalten bei der Elektrolyse 485.

Ozon, Entstehung an der Anode
Potential 127.

Palladiumwasserstoff 200.

Passiver Zustand 205, 218 — bei Eisen 219 — bei Nickel 220 — bei Nickel 220

— bei Platin 221 — Bei-
es p. Z. durch Wechselstrom
490.
5, 489.
at 476.
at 465.
73, 475.
ke, Beziehung zum Joule 11.
a 332.
hydroxylamin 327.
ische Wirkungen des Stro-
ure, Verhalten bei der Elek-
4.
hydrat 337.
340.
erhalten bei anodischer Pola-
221, 222.
en von Elektroden 76.
es Platin, umkehrbare Ab-
g der Halogene an p. P. 344 —
entwicklung an p. P. 186, 190
ydation an p. P. 452.
lium, Scheidung mit Hilfe von
liumanoden, 225, 226.
lorwasserstoffsäure 295.
lfat 295.
1, 4.
e, elektrochemischer Vorgänge,
OFFS allgemeine Formel 134 —
tische 116 — der Alkaliamal-
9 — von Elektroden 100 — von
en, Nernstsche Formel 103 —
troden, Vorzeichen 100 — der
e 125 — isomerer Umwandlungen
n 131 — der Metalle 116, 117
Reduktions- oder Oxydations-
28 u. ff. — des Ozons 127 — des
ffs 126 — sauerstoffabgebender
nsmittel 135 — von Superoxyd-
en 132 — des Wasserstoffs 126.
steigerung durch Anionen bei
ationen 457.
werte, Zählung der P. 114.
ver und negativer 3.
ionsspannung 160 — von Al-
idlösungen 377 — Bestimmung
1 — Beziehung der P. zur Strom-
68 — Steigerung durch Gasent-
g 187.
rung von Elektroden 165.
nzpapier 3.
sation von Anionen 446, 468.
emente 437.
elektrolytisch erzeugte
39.
elektrolytische Halogenat-
g, Möglichkeit 357, 435.
Wasserzersetzung 178, 199,
aures Kalium, Verhalten bei
strolyse 482.
8.
el. Hydrierung 340 — Verhalten
el. Oxydation 447.

Quadrantelektrometer 18.
Quantitative Metallabscheidung, Be-
dingungen für qu. M. 231.
Quantitative Metallbestimmungen,
Ausführung der qu. M. 238.
Quantitative Metalltrennungen,
Theorie der qu. M. 236.
Quecksilber, elektroanalytische Bestim-
mung 242.
Quecksilberchlorid, Dissoziationsgrad
84.
Quecksilberverfahren zur Gewinnung
von Chlor und Alkali 390, 418 — Ap-
parat von CASTNER 422 — Apparat von
RHODIN 425 — Apparat von SOLVAY &
Co. 421 — Badspannung 421, 423, 424
— Kellnersche Schaltung 424 — Rein-
heit des erhaltenen Alkalihydrats 423 —
Quecksilberbedarf 426 — mit dünner
Quecksilberschicht 427 — Stromausbeute
420, 423 — Stromdichte 419, 420 —
Temperatur 419.

Reaktionsgeschwindigkeit 135 —
bei el. Reduktionen 302 — bei el. Oxy-
dationen 446 — in galvanischen Ele-
menten 44 — Beziehung zur Stromstärke
galvanischer Elemente 136.
Reaktionswiderstand 171.
Reduktion, elektrolytische 298 — allge-
meine Anordnung bei der Ausführung
318 — Auftreten von Wasserstoff 313, 314
— Einfluß der Stromdichte 313 — Ein-
fluß der Temperatur 310 — Einfluß se-
kundärer Vorgänge 317 — stufenweise
311 — Theorie umkehrbarer elektro-
lytischer 307 — Theorie nicht umkehr-
barer elektrolytischer 305 — Verhinde-
rung der R. durch Diaphragmen 315 —
Verhinderung der R. bei Gegenwart von
Chromat 316.
Reduktionsmittel, Potentiale 128 u. ff.
Reststrom 175.
Rheostat 22.
Ringanker 26.

Saitengalvanometer 16.
Salpetersäure, el. Reduktion der S. zu
Ammoniak 323 — el. Reduktion zu Hy-
droxylamin 324 — quantitative Bestim-
mung der S. durch Elektroanalyse 323.
Salpetersaure Salze s. Nitrate.
Salzsäure, Elektrolyse 387 — Entstehung
der S. bei der el. Darstellung von Chlor
386 — Zersetzungsspannung 387.
Sauerstoff, Potential 126 — technische
Darstellung 191 — Überspannung 184.
Sauerstoffüberträger, durch Elektro-
lyse regenerierbare 455.
Säurealkalikette 108.
Säuren, Dissoziationsgrad 84.
Schaltung der Bäder 32, 43 — von Ele-
menten 8.
Schnellgalvanoplastik 262.
Schuckertscher Apparat zur Herstel-
lung von Bleichlauge 382.

ts allgemeine Formel für
elektrochemischer Vorgänge

gerscheinungen an polari-
elektroden 167.

ng 254.

ung 252.

igung 253.

ung 251.

ung 253.

ng 262.

ng 255.

er 40.

r (Spannungsmesser) 18.

ungsgeschwindigkeit der

, 61 — von Ionen in cm/sec. 82

lonen in reziproken Ohm 80.

raft als Triebkraft für Dynamo-
en 33.

off, Auftreten von W. bei elek-
hen Reduktionen 313, 314 —

1 126 — technische Darstellung

— Überspannung 181 — Wir-
n naszierendem W. 299:

offentwicklung durch Me-

9 — Einfluß der W. auf Metall-

lung 195 — reversibele W. 183.

offsaauerstoffkette 126, 127.

offsuperoxyd, Entstehung an

hode 180 — Verhalten an der

191.

ersetzung, primäre 178, 199,

sekundäre 179, 198, 460.

Wattstunde 10.

Wattstundenzähler 23.

Wechselstrom, Aufhebung des passiven
Zustandes durch W. 221 — Elektrolyse
mittels W. 170 — Gleichrichter für W.
225.

Westonsches Element 10.

Weißblechabfälle, Entzinnung 283.

Wheatstonesche Brückenkombina-
tion 21.

Widerstand, äußerer 4 — elektrischer W.
von Elektrolyten 69, 72 — innerer von
Stromquellen 4, 7.

Widerstandskapazität von Widerstands-
gefäßen 76.

Xanthin, el. Reduktion 338.

Zählung der Potentialwerte 114.

Zehntelnormalkalomelektrode 113.

Zementdiaphragmen 394, 405.

Zersetzungsspannung 161 — Bestim-
mung 161 — der Alkalihalogenide 438
— Elektodenpotentiale bei der Z. 162
— der Halogenwasserstoffsäuren 436 —
des Wassers 177.

Zink, elektroanalytische Bestimmung 234,
243 — galvanische Überzüge von Z. 255.

Zinkchlorid, Dissoziationsgrad 84.

Zinkgewinnung durch Elektrolyse, Öko-
nomie 289 — aus Chloridlösung 293 —
aus Sulfatlösung 292.

Zinkraffination 292.

Zinkschwamm 290.

Zinn, elektroanalytische Bestimmung 244
— Gewinnung aus Weißblechabfällen 282.



GOODY, FREDERICK Die Entwicklung der Materie enthält durch die Radioaktivität
Viel, was bisher in der Physik nicht bekannt war. (Philo. Mag.)
in Math. Natur. Abhandl. Übersetzung von Prof. G. Noll, 1944, 304 S., 1944

THOMSEN, JULIUS (Kopenhagen), Thermochemische Untersuchungen. 4 Bände. 4.^{te} Aufl. 1. Band: Neutralisation und verwandte Phänomene 8°. [XII, 45 S.] 1982. 1. Aufl. 1882.

(III) Baird, Wasserge Lösung und Hydrathbildung. Metalle 8°. [XVI, 4]
6. 11th. Tafeln [1881]

WAGNER, JULIUS, Über den Anfangsunterricht in der Chemie [378] 1915
Das v. Lehrpläne und moderne Theorien bietet hier ein stichwortartiges Verzeichnis der Besprechung. Der Broschüre ist für alle Chemiker von Interesse.

ZEITSCHRIFT für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie,
von F. Englich und K. Schaum unter Mitwirkung von H. Kreyer
gegründet von K. Schaum. Jahrgang 19. Heft 1.

HANDBUCH DER
GEWANDTEN PHYSIKALISCHEN CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON
PROF. DR. G. BREDIG

BAND II

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE
MINERALOGIE

VON

DR. C. DOELTER

PROFESSOR DER MINERALOGIE AN DER UNIVERSITÄT GRAZ

MIT 66 ABBILDUNGEN IM TEXT



1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

HANDBUCH
DER
ANGEWANDTEN PHYSIKALISCHEN CHEMIE
IN EINZELDARSTELLUNGEN

UNTER MITWIRKUNG VON

Prof. Dr. R. ABEGG-BRESLAU, Dr. E. BAUR-BERLIN, Dr. W. BÖTTGER-BOSTON,
Dr. H. BRUNSWIG-NEU-BABELSBERG, Prof. Dr. E. COHEN-UTRECHT, Prof. Dr. C.
DOELTER-GRAZ, Prof. Dr. F. DOLEZALEK-GÖTTINGEN, Dr. ALEX. FINDLAY-
BIRMINGHAM, Prof. Dr. F. FOERSTER-DRESDEN, Prof. Dr. H. GOLDSCHMIDT-KRISTIANA,
Prof. Dr. F. HABER-KARLSRUHE, Dr. M. HERSCHKOWITSCH-JENA, Prof. Dr. L.
HOLBORN-CHARLOTTENBURG, Regierungsrat A. v. IHERING-BERLIN, Dr. K.
KNÜPFER-SCHLÜSSELBURG, Dr. TH. KOERNER-FREIBERG, Prof. Dr. J. P. KUENEN-
DUNDEE, Dr. W. LENZ-BERLIN, Prof. Dr. C. und Dr. Fr. LINDE-MÜNCHEN, Prof.
Dr. R. LORENZ-ZÜRICH, Prof. Dr. W. MEYERHOFFER-BERLIN, Prof. Dr. V.
ROTHMUND-PRAG, Prof. Dr. K. SCHAUUM-MARBURG.

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. GEORG BREDIG,

A. O. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG.

BAND II:

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE MINERALOGIE

VON

Prof. Dr. C. DOELTER.

LEIPZIG

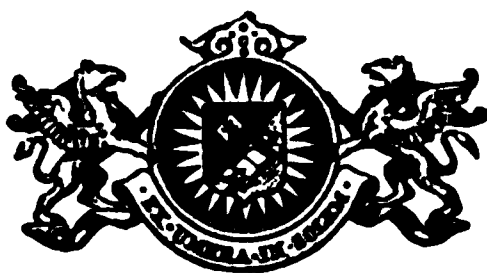
VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE MINERALOGIE

VON

DR. C. DOELTER,
PROFESSOR DER MINERALOGIE AN DER UNIVERSITÄT GRAZ

MIT 66 ABBILDUNGEN IM TEXT



LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH
1905.

309225

Vorwort.

Nur mit Zögern und der großen Schwierigkeit der mir gestellten Aufgabe bewußt, folge ich der Aufforderung des Herausgebers dieses Handbuches.

Ist es schon schwer, die Resultate mineralogischer Forschung überhaupt mit Erfolg den Anschauungen der physikalischen Chemie anzupassen, die nötigen Vorarbeiten noch fehlen, so war dies in manchen Fällen Grund des bisher vorliegenden Materials noch gänzlich undurchführbar und ist infolgedessen die Darstellung naturgemäß eine lückenhafte. Ein Abweichen auf das weitere Gebiet der chemischen Mineralogie oder der Kristallphysik habe ich vermieden und mich strenger an das Thema gehalten; ebenso habe ich, diesem entsprechend, wo es anging, nur die Beispiele aus dem Mineralreich gewählt.

Die Hauptanwendung physikalisch-chemischer Methoden auf Mineralogie und Petrographie wird weniger darin liegen, letztere in ein exakteres Gewand zu kleiden, als in der Beeinflussung der Forschungsmethode. Die physikalische Chemie wird uns die Richtung anzugeben haben, welcher wir nutzbringend weiter arbeiten können, sie wird namentlich dem Experimente zu Hilfe kommen und uns zeigen, welchen Weg wir dabei einzuschlagen haben. Waren doch viele Experimente von geringem Nutzen, weil sie mehr durch Zufall entstanden und der leitenden theoretischen Gesichtspunkte entbehrten. Jetzt zeigt uns die physikalisch-chemische Methode den Weg, und sie wird in unseren Ansichten namentlich bezüglich der Minerogenese einen großen Umschwung herbeiführen; andererseits wird auch der physikalische Chemiker nicht ohne Nutzen sein Gebiet durch Heranziehung von Beispielen aus der experimentellen Mineralogie bereichern können. Durch Anführung von möglichst viel Literaturangaben, die allerdings nicht ganz vollständig sein werden, glaube ich sowohl den Chemikern als den Mineralogen nutzen zu können. Besondere Unterstützung erfuhr ich hierbei auch durch Herrn Prof. Dr. G. BREDIG, während ich andererseits viel Belehrung den Werken von H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM, J. H. VAN'T HOFF, W. NERNST und W. OSTWALD verdanke. Herrn Prof. Dr. W. MEYERHOFFER bin ich für freundliche Ratschläge, Herrn Privatdozenten Dr. IPPEN für die Beihilfe bei der Korrektur dankbar.

C. Doelter.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Der feste Zustand	1
Übergang vom flüssigen zum festen Zustand	2
Der amorphe Zustand	3
Die Kristalle	5
Kristallographische Konstanten	5
Molekularstruktur der Kristalle	6
Unterschiede amorpher und kristallisierter Phasen	7
Die Volumeniso-baren im kristallisierten und amorphen Zustande	8
Differenzen der Lösungswärmen amorpher und kristallisierter Körper	9
 II. Fließende Kristalle	 11
Allgemeines	11
Schmelzpunkt und Umwandlungstemperatur	12
Existenzgebiet fließender Kristalle	13
 III. Größe des Kristallmoleküls	 13
 IV. Polymorphie	 19
Einteilung polymorpher Körper	22
Unterschiede polymorpher Körper	23
Beständigkeit der Kristallarten	24
Kritischer Punkt bei polymorphen Formen	24
Beziehungen zwischen Stabilität und Symmetrie der Kristalle	24
Enantiotrope Körper	25
Wärmeerscheinungen bei der Umwandlung	25
Methoden zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur zweier polymorpher Modifikationen	26
Optische Methode	26
Löslichkeitsmethoden	27
Verhalten der monotropen Stoffe	27
Pseudogleichgewichte	28
Einfluß des Druckes auf die Umwandlung polymorpher Körper	29
Pseudosymmetrische Stoffe	30
Optische Isomerie	30
Einfluß der Lösungsgenossen auf die Entstehung polymorpher Formen	30
Beispiele aus dem Mineralreich	31
Ursache der Polymorphie	40
Beziehungen zwischen den Formen polymorpher Modifikationen	42
 V. Isomorphie	 42
Allgemeines	42
Isomorphie der Plagioklase	46
Mischbarkeit isomorpher Substanzen	47
Salpeter und Calciumkarbonat	49
Doppelsalzbildung isomorpher Körper	49

Die Molekularvolumen isomorpher Körper	
Isodimorphie	
Pyroxengruppe	
Isodimorphe Mischungen	
Doppelsalzbildung	
Massenisomorphie	
Schichtkristalle und schaliger Bau	
Diffusion in festen Körpern	
Parallele Verwachsungen	
Herstellung von isomorphen Mischkristallen	
Die Eigenschaften isomorpher Mischkristalle	
Spezifisches Gewicht isomorpher Mischkristalle	
Die optischen Eigenschaften isomorpher Mischkristalle	
Schmelzpunkte isomorpher Mischkristalle	
Anwendung der ROOZEBOOMSchen Darstellung auf Mineralien	
Schmelzpunkte der Plagioklase	
Löslichkeit isomorpher Mischkristalle	
Dampfspannung von Mischkristallen	
Lösungswärmen von Mischkristallen	
Übersicht der Eigenschaften der Mischkristalle	
Theorie der isomorphen Mischung	
Anomale Mischkristalle	
Gefärbte Kristalle	
Einteilung der isomorphen Körper	
Kapitel VI. Morphotropie	
Allgemeines	
Symmorphie und morphotrope Körper	
Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammen- setzung	
Beziehungen zwischen Atomgewicht und physikalischen Eigenschaften	
Eutropie	
Kapitel VII. Zusammenhang zwischen Kristallform und chemischer Zusammensetzung	
Das LINCKSche Rationalitätsgesetz	
Beziehungen zwischen der Lagerung der Atome im Molekül und der Kristallform	
TSCHERMAKSche Regel	
Kapitel VIII. Beziehungen zwischen Härte und chemischer Zusammen- setzung der Mineralien	
Härte der Elemente	
Die Ansicht von SCHROEDER VAN DER KOLK	
Kapitel IX. Schmelzpunkte und Schmelzwärmen der gesteinsbildenden Mineralien	
Allgemeines	
Schmelzpunkte der Silikate	
Schmelzwärmen der Silikate	
Elektrische Leitfähigkeit der Mineralien	
Kapitel X. Die Natur der Silikatschmelzen	
Dissoziation der Silikatschmelzen	
Einfluß des Impfens auf die Ausscheidung und Kristallisation der Mineralien aus Schmelzfluß	
Resultate des Impfens bei sauren und basischen Magmen	
Dissoziation eines wasserhaltigen Magmas	
Kapitel XI. Kristallisationsgeschwindigkeit	
Allgemeines über Kristallisationsgeschwindigkeit	
Anwendung auf die Silikate	
Einfluß der Viskosität des Magmas	
Einfluß des Druckes auf die Kristallisationsgeschwindigkeit	
Das spontane Kristallisationsvermögen	

	Seite
Wirkung des Druckes auf das Kristallisationsvermögen	112
Die Struktur der Eruptivgesteine	113
Teil XII. Das Verhalten geschmolzener Silikate. Die Silikatschmelz-	
lösungen	114
Silikatschmelzen mit Mineralisatoren	114
Erklärung des Einflusses der Mineralisatoren	115
Einfluß der Schmelzpunktserniedrigung auf die Bildung polymorpher Arten . .	115
Der Einfluß der Konzentration	115
Synthese von Mineralien durch Zugabe von Schmelzmitteln	116
Einfluß auf die Kristallisationsgeschwindigkeit und das Kristallisationsvermögen	
durch Herabsetzung der inneren Reibung (Viskosität)	117
Katalytische Wirkung	117
Einfluß des Wassers	117
Verschiedenheit der Ausscheidungsperioden und Einfluß derselben auf das chemische	
Gleichgewicht	119
Die Schmelzlöslichkeit der Silikate	119
Beobachtungen beim Zusammenschmelzen von Silikaten	121
Stabilität der Silikate bei hoher Temperatur	121
Reihenfolge der Stabilität der Silikate in Schmelzen	123
Einfluß des Kristallisationsvermögens	123
Das Kristallisationsmikroskop für hohe Temperaturen	123
Temperatur der Mineralausscheidung	124
Einfluß des Rührens	125
Die Ausscheidungsfolge der Mineralien in Gesteinen und künstlichen Silikat-	
schmelzen	125
Zusammenhang der Ausscheidungsfolge mit den Schmelzpunkten	126
Einfluß der Schmelzpunkte auf die Erstarrungsfolge	127
Die Schmelzpunkte von Silikatgemengen	127
Die Erstarrungspunkte von Silikatgläsern	129
Abhängigkeit der Ausscheidungsfolge von der chemischen Zusammensetzung . .	129
Gegenwart von zwei Komponenten	130
Der Einfluß der Unterkühlung	131
Ausscheidungsfolge bei drei Komponenten	135
Anwendung der VAN'T HOFF'schen Formel	137
Bestimmung des Molekulargewichtes	138
Übersicht	138
Zusammenhang der Ausscheidungsfolge mit dem Molekularvolumen	139
Einfluß der Temperaturverhältnisse	140
Abhängigkeit der Mineralausscheidung von der chemischen Zusammensetzung	
der Schmelze	141
VOGT'S Theorie der Verzögerung der Silikatbildung durch Tonerdeüberschuß .	144
Teil XIII. Die Differentiation vom physikalisch-chemischen Stand-	
punkt	144
Allgemeines	144
Mischbarkeit von Silikatschmelzen	145
Ursachen der Differentiation	147
Teil XIV. Das vulkanische Magma	149
Allgemeines	149
Der Einfluß des Druckes auf den Schmelzpunkt	150
Lage der Schmelzpunkte bei hohem Druck bei verschiedenen Silikaten . . .	151
Der maximale Schmelzpunkt und der demselben entsprechende Druck . . .	152
Allgemeine Form der Schmelzkurve	152
Form der Schmelzkurve des vulkanischen Magmas	154
Temperatur der Vulkanherde	154
Einfluß der Gase	154
Energieisobaren von Basalt und Diabas	155
Teil XV. Bildung der kristallinen Schiefer. Umbildung von Sedi-	
menten durch Pressung	157
Allgemeines	157
Identität der chemischen Zusammensetzung von Eruptivgesteinen und Schiefer-	
gesteinen	157

Plastizität der Gesteine	
Einige Versuche bei Marmor	
Verhalten der Körper bei Pressung	
Erhöhung der Löslichkeit durch Pressung	
Wirkung von einseitigem Zug und Druck auf den Schmelzpunkt	
Molekularvolumina der Bestandteile der Schiefer	
Das Volumgesetz	
Kapitel XVI. Sublimation	
Sublimation	
Mineralbildung durch gegenseitige Einwirkung von Gasen	
Pneumatolytische Mineralbildungen	
Kapitel XVII. Zeolithe und Hydrate	
Körper vom Zeolithtypus	
Schmelzen kristallwasserhaltiger Salze	
Der Wassergehalt der Zeolithe	
Die Arbeiten von G. FRIEDEL und F. RINNE über Zeolithe	
Versuche TAMMANNs an Zeolithen	
Versuche von E. SOMMERFELDT	
Relation zwischen Bindungswärme und Dampfspannung	
Einwirkung von Schwefelsäure und Salzsäure auf Heulandit	
Chemische Konstitution der Zeolithe	
Wasserhaltige amorphe Mineralien	
Kapitel XVIII. Wässerige Lösungen	
Allgemeines	
Wässerige Lösungen in der Erdkruste	
Übersättigte Lösungen	
Kapitel XIX. Wachstum der Kristalle	
Allgemeines	
Einfluß der Lösungsgenossen auf die Form und Größe der Kristalle	
Erklärungsversuche	
Die Theorie P. CURIES über das Wachstum der Kristalle	
Prinzip der kleinsten Oberfläche	
Einfluß fremder Beimengungen auf die Größe der ausgeschiedenen Kristalle	
Einfluß der Konzentrationsströme	
Pyroelektrizität und Auflösung	
Oberflächenspannung und Löslichkeit	
Umkristallisierung amorpher Körper	
Einfluß der Katalysatoren	
Der Lösungsprozeß	
Kapitel XX. Lösungen von Mineralien in der Natur	
Löslichkeitsgesetze	
Massenwirkung bei natürlichen Lösungsprozessen	
Natürliche und künstliche Bildung von Mineralien aus wässrigen Lösungen	
Bildung von Mineralien durch doppelte Umsetzung	
Reziproke Salzpaare	
Kapitel XXI. Löslichkeit und Bildung der Mineralien	
Allgemeines	
Lösung von Gasen in flüssigen Phasen	
Volumveränderungen bei der Auflösung	
Wärmeverbrauch bei der Auflösung	
Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit fester Körper	
Einfluß des Druckes auf die Löslichkeit	
Versuche an Karbonaten	
Löslichkeit von CaCO_3 und MgCO_3 , BaCO_3 in kohlensäurehaltigem Wasser und ihre Abhängigkeit vom Kohlensäuredruck der Lösung	
Bildung von Karbonaten	
Bildung von Anhydrit und Gips	
Löslichkeit von Baryumsulfat	

	Seite
Silikate	215
Löslichkeit und Bildung von Silikaten durch überhitztes Wasser	216
Pegmatitbildung	220
Umsetzung des Orthoklases in Kaolin	220
Bildung von Zeolithen	220
Vergleich zwischen wässrigen Lösungen von Silikaten und Silikatschmelzen	221
Bildung von Tonerdehydraten	222
Bildung der Eisenerze	223
Bildung der Natronkarbonate	223
Eisensulfate	226
Entstehung der Steinsalzlager	227
Die Mineralien der Salzlagerstätten	228
Entstehung der ozeanischen Salzlagerstätten	229
Einfluß der Temperatur, der Zeit und des Druckes	237
Anwendung der J. H. VAN'T HOFF'schen Methode auf andere Probleme	239
Versöhnung des Plutonismus mit dem Neptunismus	240
Beiträge	240
Stoffen-Verzeichnis	258
Register	263

Kapitel I.

Der feste Zustand.

Wir kennen im starren Zustande zwei Arten von Körpern, die große Unterschiede unter einander zeigen, kristallisierte und amorphe; da letztere im größten Teil als unterkühlte Flüssigkeiten betrachtet werden können, so kann man die Ausdrücke fest und kristallisiert identifiziert. Da wir aber auch flüssige Kristalle kennen, so ist es wahrscheinlich, daß auch im kristallisierten Zustande alle Grade der Festigkeit vorkommen und dasselbe gilt für die amorphen Körper. O. LEHMANN zeigte, daß die Identifizierung von fest und kristallisiert nicht dem Sprachgebrauche entspricht, da Glas sonst als Flüssigkeit bezeichnet werden müßte, und ein darin befindlicher flüssiger Kristall als fester Körper.

Auch G. TAMMANN sagt, daß das Wort fest zur Bezeichnung eines Zustandes ungeeignet ist und empfiehlt für den anisotropen Zustand den Ausdruck kristallisiert, der amorphe Zustand ist ein fester isotroper Zustand. Der Hauptunterschied ist daher in dem Vorhandensein von Isotropie oder Anisotropie zu suchen, ohne Rücksicht auf die Fluidität. G. TAMMANN¹ teilt die Aggregatzustände in:

Isotroper Zustand

1. gasförmiger,
2. flüssiger,
3. amorpher.

Anisotroper Zustand

Kristallzustand
(verschiedene polymorphe
Kristallarten).

Die isotropen Zustände können kontinuierlich ineinander übergehen, der Übergang derselben in einen anisotropen Zustand ist diskontinuierlich.

W. VOIGT² nennt den kristallisierten Zustand den Normalzustand der festen Materie, die amorphen sind gestörte Zustände. K. SCHAUM betont wie G. TAMMANN, daß wir nicht zwischen festem und flüssigem Zustand, sondern zwischen kristallisiertem und amorphem Aggregatzustand zu unterscheiden haben.

Bei der Umwandlung eines amorphen Körpers in eine kristallisierte Phase tritt eine wichtige Eigenschaft hinzu, die allen isotropen Zuständen fehlt, die Änderung der physikalischen Eigenschaften mit der Richtung, welche eben in der Molekularanordnung der Kristalle begründet ist. W. VOIGT nennt diese Eigenschaften der Kristalle vektorielle, zum Unterschied von den skalaren.

Der Unterschied zwischen einem kristallisierten und einem amorphen Körper ist ein fundamentaler, in der Anordnung der Moleküle begründeter; ebensowenig wie es einen Übergang zwischen zwei Molekularanordnungen, Kristallklassen, geben kann, ebensowenig gibt es einen solchen zwischen amorphen und kristallisierten Körpern. Man kann allerdings in amorphen Körpern durch äußere Einwirkung Eigenschaften erzeugen, welche nur den kristallisierten zukommen, z. B. durch Druck Doppelbrechung in Gelatine hervorbringen, wie es C. KLEIN ausgeführt, man kann diese Zustände mit G. TAMMANN als Zwangszustände bezeichnen.³

¹ Kristallisieren u. Schmelzen, p. 5. — ² Die fundamentalen physik. Eigenschaften der Kristalle, 1898, p. 2. — ³ Vergl. indessen die Ansicht O. LEHMANN'S (in: Flüssige Kristalle, 1904, p. 217).

Der kritische Punkt und die Kristalleigenschaften. W. OSTWALD¹ zieht aus seiner Hypothese, daß es einen kritischen Punkt fest-flüssig gibt, die Folgerung, daß bei Annäherung an den kritischen Punkt die der kristallinen Substanz zukommenden Richtungsverschiedenheiten aufhören werden. Die monoklinen und triklinen Kristalle würden sich den rechtwinkeligen Systemen nähern, schließlich würden sich alle Kristalle bei Kompression dem isotropen Zustand nähern. W. OSTWALD folgert den kritischen Punkt fest-flüssig auch aus seiner Auffassung über die stetige Isotherme, die er den Überkaltungserscheinungen zu grunde legt. Ferner verweist er auf die Versuche von H. TRESCA und W. SPRING, welche zeigten, daß viele feste Körper bei hohen Drucken plastisch sind. Auch die flüssigen Kristalle sieht er als Stoffe an, die keine bestimmte äußere Gestalt haben und nur geringe Differenz der spezifischen Volumina und kleine Schmelzwärmen; diese Substanzen wären dann solche, deren kritischer Punkt bereits beim Schmelzpunkt unter atmosphärischem Druck fast erreicht ist, durch verhältnismäßig kleine Drucksteigerungen müßte man in das stetige Gebiet kommen. Durch Druck müßte dann die Doppelbrechung immer kleiner werden.

Was den diskontinuierlichen Übergang anbelangt, so gehen die Kristallsysteme, wie zuerst P. GROTH betont hat, nicht ineinander über, wie dies noch C. RAMMELSBERG annahm, welcher sie für künstliche Fächer hielt, die verschiedenen Molekularanordnungen sind streng voneinander geschieden. Ein Übergang zwischen amorpher und kristallisierter Modifikation eines Körpers ist daher nicht möglich, die Eigenschaften ändern sich beim Übergang des flüssigen Zustandes in den kristallisierten diskontinuierlich. Zwischen isotropen Modifikationen ist ein Übergang möglich, aber es ist wenig wahrscheinlich, daß zwischen den isotropen und den anisotropen Zuständen dies der Fall sein könne.

W. BARLOW² kommt zu dem Resultate, daß es einen Zustand geben muss, der den Charakter eines Übergangszustandes haben kann, welcher ein symmetrisch angeordneter flüssiger ist. Seiner Ansicht nach dürfte damit in Übereinstimmung die Existenz kristalliner Flüssigkeiten stehen, nämlich die Existenz eines flüssigen Zustandes der Körper, in denen eine bestimmte symmetrische Struktur mit vollkommen flüssigem Zustande verbunden ist.

G. TAMMANN hat sich eingehend mit der Darstellung der Unmöglichkeit eines kontinuierlichen Überganges aus dem isotropen in den anisotropen Zustand beschäftigt. Aus dem von ihm gezeichneten Diagramm ergeben sich die Volumen-isothermen eines Stoffes in den verschiedenen Modifikationen: Gas, Flüssigkeit, amorpher Körper und Kristall. Man bemerkt zwei Diskontinuitäten der Volumen-isotherme beim Übergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand und bei der Kristallisation.

Nach G. TAMMANN³ sagt die VAN DER WAALSSche Zustandsgleichung und die aus ihr abgeleitete über den etwaigen Übergang vom isotropen Zustand in den kristallisierten nichts aus, er spricht sich gegen die früher erwähnte Hypothese W. OSTWALDS aus.

Bedenken gegen W. OSTWALDS Hypothese hat auch W. BAKHUIS-ROOZBOOM⁴ geäußert, insbesondere macht er darauf aufmerksam, daß beim Fließen kristallisierter Substanzen die Richtungsverschiedenheiten, die den kristallisierten Zustand auszeichnen, nicht verschwinden, daher man diesen Zustand nicht als flüssigen bezeichnen kann.

Dem Unterschiede der Eigenschaften eines Körpers im isotropen und im kristallisierten Zustande entspricht eine verschiedene Anordnung der Moleküle, in letzterem haben wir bekanntlich eine Bewegung derselben um Punkte, die ein Raumgitter bilden, anzunehmen, in ersterem herrscht vollkommene Unordnung.

¹ W. OSTWALD, Allg. Chem. II, p. 391. — ² Z. f. Krist. **29**, p. 470. — ³ l. c., p. 11. — ⁴ Heterogene Gleichgewichte I, 1901, 81.

ischen verschiedenen Punktsystemen gibt es keinen kontinuierlichen Übergang, also auch keinen solchen zwischen regelmäßiger Anordnung und der unregelmäßigen. Der Verlust der Isotropie ist von einer diskontinuierlichen Änderung der Energie begleitet, welcher der Änderung der potentiellen Energie der Molekülanordnung für diesen Übergang entspricht. Dem Übergang von dem kristallinen in den isotropen Zustand entspricht also im allgemeinen diskontinuierliche Änderung des Energieinhalts.¹ G. TAMMANN'S Hypothese wird besonders durch die Versuche bei hohen Drucken gestützt, die Umbiegung der Schmelzkurve durch die starke Abnahme der Volumdifferenz beim Schmelzen verursacht, während die Schmelzwärme sich sehr wenig ändert. Daraus geht hervor, daß die Volumänderung ($V - V_1$) und die Schmelzwärme q nicht gleichzeitig in der Formel

$$\frac{dT}{dp} = \frac{(V - V_1) T}{q}$$

Nullwert erlangen, daher kein kritischer Punkt als Ende der Schmelzkurve auftaucht² (vergl. Kap. XIV).

Der amorphe Zustand.

Von dem amorphen Zustand nehmen wir an, daß er die vollkommene Unordnung in Bezug auf die Anordnung der Moleküle ist, er ist in dieser Beziehung mit anderen isotropen Zuständen gleich, und es ist daher der Unterschied zwischen dem amorphen starren Körper und einem kristallisierten viel größer als jener zwischen amorphen und flüssigen.³ Amorphe Körper sind unter den Mineralen sehr selten, denn viele sogenannte amorphe Körper erweisen sich bei näherem Studium als kryptokristalline. Allerdings sind gerade unter den Elementen, h. unter den Nichtmetallen, die amorphen Körper häufiger als unter den anorganischen Verbindungen, speziell den Mineralien.

Die äußere Form der »amorphen« Körper ist nur von äußeren Einflüssen abhängig, die charakteristische Form der Flüssigkeit zeigt sich beispielsweise bei Hyalith. Amorphe Körper wachsen nicht, was hauptsächlich O. LEHMANN gezeigt hat, oder zum mindesten kann man sagen, sie haben keine Wachstumsrichtungen.⁴ Sie haben auch keinen Schmelz- oder Umwandlungspunkt. Unter amorphen Körpern versteht man aber verschiedene Dinge, die auch auf verschiedene Weise entstanden sind. So haben wir die Gallerten (Gels) und die Gläser. Die Mineralogen unterscheiden daher schon seit langer Zeit die durch allmähliches Eintrocknen oder auch durch Quellung entstandenen porodinen Körper von den durch plötzliche Abkühlung entstandenen Gläsern, den hyalinen Körpern. Erstere sind stets wasserhaltig.

In einer amorphen Substanz herrscht keine Ruhe, sondern eine fortwährende Änderung im physikalischen Zustande. Diese Änderung ist bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr langsame und wird bei Zunahme der Temperatur beschleunigt.⁵ Der Hauptunterschied kristallisierter und amorpher Körper liegt darin, daß bei den kristallisierten Körpern die physikalischen Eigenschaften, insbesondere die Kohäsion, sich mit der Richtung stetig ändern, während bei amorphen Körpern die physikalischen Eigenschaften in allen Richtungen gleich sind.

Die amorphen Körper sind unterkühlte Flüssigkeiten oder Gallerten. M. L. FRANKENHEIM rechnete auch die Gläser zu den Gallerten, was aber nicht einleuchtend ist. Die Gallerten sind unzweifelhaft die typischsten amorphen Körper,

¹ G. TAMMANN, l. c., p. 24. — ² Vergl. B. ROOZEBOOM, Heterogene Gleichgewichte, I, p. 92. — ³ W. VOIGT, W. Ann. d. Phys. 38, 1889, 573. — ⁴ Z. f. Krist. 18, 457, 1890. — In seinem neuesten Werke geht O. LEHMANN auf die gegenteiligen Ansichten W. OSTWALDS u. K. SCHAUMS näher ein (p. 136). — ⁵ J. M. VAN BEMMELEN, Z. f. anorg. Ch. 20, 1899, 206.

diese kommen im Mineralreiche nur selten vor. So kennen wir die wasserhaltige Kieselsäure im amorphen Zustande; andere amorphe Körper des Mineralreiches wie Harze, Obsidian etc. sind Gemenge.

Schwierig ist es dagegen, das Vorkommen von Elementen, wie z. B. Schwefel im amorphen Zustande zu erklären, man hat angenommen, daß sich ein zellartiges Gerüst aus Schwefel bildet, das mit stark unterkühltem flüssigen Schwefel erfüllt ist, eine wenig wahrscheinliche Hypothese.

Leichter ist es, das Vorkommen von Mineralgläsern, welche man durch Schmelzen jener Mineralien erhält, zu erklären, es sind stark unterkühlte Flüssigkeiten und sie unterscheiden sich physikalisch nur wenig von Flüssigkeiten.¹

O. LEHMANN² glaubt, daß die amorphe Erstarrung nichts anderes ist als die Bildung einer übersättigten Lösung des festen Körpers im flüssigen, welche nicht zur Kristallisation gelangte, weil es entweder an geeigneten Kristallisationskernen fehlte, oder weil die feste Substanz überhaupt nicht fähig war, Kristalle zu bilden. W. OSTWALD³ hat die einfache Erklärung gegeben, indem er amorphe Körper als Flüssigkeiten von großer innerer Reibung ansieht, es sind stark unterkühlte Flüssigkeiten, dies kann sich sowohl auf Gallerten als auf Gläser beziehen, doch kann bei letzteren eingewendet werden, daß dies mit ihrer starken Verschiebungselastizität nicht vereinbar sei.⁴ Körper wie Orthoklas, Albit, die glasig erstarren, sind solche, deren Kristallisationsvermögen und Kristallisationsgeschwindigkeit gleich Null sind.

Nach J. H. GLADSTONE und W. HIBBERT⁵ gibt es auch halbkristallinische Körper, welche Übergänge zwischen den gallertartigen Kolloiden und den kristallinen Metallhydraten sind, z. B. colloidales Titanhydrat und Zinnhydrat.

Auch J. M. VAN BEMMELN nimmt bei amorphen Körpern einen kontinuierlichen Übergang zu flüssigen an, die amorphen Substanzen besitzen einen ganz anderen Energiezustand als die kristallisierten.

O. LEHMANN denkt sich die amorphen Körper als Mischungen von festen und flüssigen Teilen, so daß sie in ihrer Struktur eine Art Übergang zwischen festen und flüssigen bilden sollten, diese Anschauung kann wohl kaum mehr adoptiert werden. L. WULFF⁶ hat die Meinung ausgesprochen, daß auch die Moleküle der amorphen Körper eine gewisse Orientierung haben; nach seiner Ansicht findet bei der Abscheidung eines amorphen Körpers aus einer Flüssigkeit ein Wachstumsprozeß statt, nach allen Seiten wächst der amorphe Körper gleichmäßig, bisher ist aber die Bestätigung dieser Hypothese ausgeblieben.

Manches Licht auf die Beschaffenheit amorpher Körper werfen die Untersuchungen von J. M. VAN BEMMELN.⁷ Der Hydrogel der Kieselsäure besteht aus einer Art Gewebe, welche eine große Menge Wasser eingeschlossen und absorbiert hält. Durch Glühen wird das Absorptionsvermögen der Gewebesubstanz, wodurch es mit Wasser eine feste Lösung bildet, allmählich aufgehoben; im ersten Moment ihrer Bildung bestehen die Kieselgallerten aus Schäumen von zwei verschiedenen viskosen Flüssigkeiten. Es entstehen zuerst kleine globulitenartige Tröpfchen, die allmählich hart werden.

O. BÜTSCHLI fand bei der Kieselgallerte eine eigentümliche Wabenstruktur während G. QUINCKE⁸ Schwammstruktur annimmt, die Oberfläche von Kieselgallerten verhält sich auch wenn sie eben ist, wie ein japanischer Spiegel. F. RINNE⁹ hat darauf aufmerksam gemacht, daß die durch Zersetzen von Zeolithen

¹ L. WULFF, Z. f. Krist. 18, 1891, 174. — ² Molekularphysik I, 706. — ³ Grundriss p. 146. — ⁴ Siehe auch die Einwände O. LEHMANNs: Flüssige Kristalle, p. 229—232.

⁵ Übergangsformen zwischen Kolloiden und Kristalloiden. Brit. Assoc. Rep. 1901, 60.

— ⁶ Z. f. Krist. 18, 1891, p. 174. — ⁷ Z. f. anorg. Chem. 30, 279, 18, 14, 23, 85.

⁸ Ann. d. Phys. 1902, 7 und 9, 607. — ⁹ Zentralblatt f. Min. 1902, 595.

Säuren entstandene gallertartige Kieselsäure, infolge der richtenden Wirkung Kristallmolekülen regelmäßige Struktur annimmt und einheitliche Doppelung zeigt.

Die Kristalle.

Das Wesen eines Kristalles liegt nicht allein in seiner polyedrischen Bezugsform, die nur eine Folge seines molekularen Baues ist, da ja die anderen Kristall definierenden Eigenschaften bei Abwesenheit jener regelmäßigen Bezugsform nicht verschwinden; man sucht daher den Unterschied zwischen kristallisiertem und amorphem Zustand nicht in der Hauptsache in der regelmäßigen Grenzform, sondern zunächst in der Verschiedenheit seiner physikalischen Eigenschaften nach verschiedenen Richtungen, dagegen sind alle parallelen Ebenen des homogenen Kristalls physikalisch gleichwertig. Die Anordnung der Kristallmoleküle im Raume um jedes derselben ist die gleiche wie um jedes andere. Die Ursache der Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften suchen wir aber in letzter Linie in der Anordnung der Moleküle, welche die Kristallstruktur bedingt; die Anordnung der Moleküle ist eine symmetrische, und sind daher die verschiedenen Kristallklassen angehörigen Kristalle durch verschiedene Symmetrie ausgezeichnet. Man kann die Kristalle nach der Anzahl der Symmetrie-Elemente (Zentrum der Symmetrie, Symmetrieachse, Symmetrieebene) in 32 Klassen¹ oder Symmetrieabteilungen teilen, von welchen die durch den höchsten Grad von Symmetrie ausgezeichnete Abteilung, die regulär-holoedrische, 9 Symmetrieebenen, 7 Symmetrieachsen und ein Zentrum der Symmetrie besitzt. Die triklinen polyedrischen Kristalle besitzen kein Symmetrieelement, die triklin-holoedrischen ein Symmetriezentrum.² Die 32 Klassen lassen sich auf 7 Kristallsysteme verteilen.

Die Grundgesetze der Kristallographie sind das Gesetz von der Konstanz der Kantenwinkel, von NICOLAUS STENO 1669 entdeckt, und das Gesetz der rationalen Kantenschnitte oder rationalen Indices.

Kristallographische Konstanten. — Wichtig ist zum Verständnis der Beziehungen zwischen Kristallform und chemischen Eigenschaften die Kenntnis der kristallographischen Konstanten. Man nimmt in jedem der Kristallsysteme drei nicht parallele Kanten als Achsen und wählt eine Form, deren Achsenlängen als Einheit angenommen werden, zur Grundform, die Achsenabschnitte (auf den drei Achsen gemessen) dieser Grundform zeigen das Achsenverhältnis dieser Kristallreihe beziehungsweise einer kristallisierten Substanz. Man kann die eine Achse = 1 setzen und es wird dann das Achsenverhältnis $a:1:c$; a und c sind dann die Längen der beiden anderen Achsen der Grundform. Die Winkel, unter denen sich die Achsenebenen der Grundform schneiden, sind nicht in allen Systemen gleich, in den meisten, solchen mit rechtwinkligen Achsensystemen (reguläre, tetragonale, rhombische), sind es rechte Winkel, im trigonalen und hexagonalen System 60° , 90° , im monoklinen und triklinen aber giebt es schiefe Winkel von variablem Werte, welche nur für eine und dieselbe Substanz konstant sind, im triklinen System haben wir drei solche Winkel, welche neben dem Achsenverhältnis die kristallographischen Konstanten einer Form bilden; im monoklinen System ist nur ein schiefer Winkel vorhanden, daher hier nicht wie im triklinen fünf kristallographische Konstanten (3 Winkel, 2 Achsenlängen) vorhanden sind, sondern nur drei (1 Winkel, 2 Achsenlängen). Im regulären System, welches eine Ausnahmestellung einnimmt, giebt es keine kristallographischen Konstanten einer Substanz, da alle regulär kristallisierenden Körper gleiche Achsenlängen 1 haben und die Winkel 90° betragen.

¹ Die erste Aufstellung der 32 Symmetrieklassen erfolgte durch J. F. C. HESSEL 1830, sie geriet aber bald in Vergessenheit. — ² Siehe über Symmetrie der Kristalle P. GROTHS Kristallographie II, die neuen Lehrbücher der Mineralogie von M. BAUER, G. TSCHERMAK, F. ZIRKEL u. die Kristallographie von TH. LIEBISCH.

Aus der Grundform einer Substanz lassen sich durch Multiplikation mit rationalen Zahlen alle möglichen Formen ableiten; sind a, b, c die Achsenabschnitte der Grundform, so sind die Parameter jeder beliebigen Form $ma:nb:pc$. Das Gesetz der rationalen Kantenschnitte oder der rationalen Indices besagt, daß m, n, p einfache rationale ganze Zahlen sind. Es kommen jedoch bei einer Substanz nicht alle theoretisch ableitbaren Flächen vor, sondern meist eine kleine Anzahl derselben. Die Gesamtheit der möglichen Flächen einer Substanz, die nach dem Gesetze der rationalen Indices ableitbar ist, bildet die Formenreihe der betreffenden Substanz. Mit Ausnahme der regulär kristallisierenden Substanzen, bei denen alle Formenreihen gleich sind, besitzt jede selbständige chemische Verbindung (oder jedes Element) eine eigene Formenreihe.¹

Molekularstruktur der Kristalle.

A. BRAVAIS machte die Annahme, daß man sich jeden Kristall in der Art aus Molekülen aufgebaut denken kann, daß die Schwerpunkte aller Moleküle parallelepipedisch angeordnet sind und ein sogenanntes Raumgitter bilden. Legt man durch drei beliebige Molekülschwerpunkte eine Ebene, so ist sie mit einem Netz von parallelogrammatisch angeordneten Molekülschwerpunkten besetzt. Das Raumgitter läßt sich ansehen als aus lauter parallelen Netzebenen aufgebaut, welche mit der soeben betrachteten Netzebene kongruent sind und in gleichen Abständen aufeinander folgen. Jede beliebige Netzebene oder jede durch drei Molekülschwerpunkte bestimmte Ebene ist eine mögliche Kristallfläche.

Kristallfläche ist eine solche Ebene des unendlichen Punktsystems, welche mit unendlich vielen Punkten besetzt ist, woraus folgt, daß jede Netzebene eines der ineinander stehenden Raumgitter als Kristallfläche möglich ist, außer den Netzebenen keine andere.

Die am dichtest mit Punkten besetzten Ebenen sind diejenigen, welche sich am leichtesten bilden und daher am häufigsten als Kristallflächen auftreten.

Das Auftreten der Kristallflächen hängt dann zusammen mit der Flächendichtigkeit der Anzahl von Systempunkten in der Flächeneinheit dieser Ebene.

Hierbei war aber die Hypothese aufgestellt worden, daß der Kristall nur aus parallel orientierten Kristallmolekülen aufgebaut sei, diese Beschränkung existiert jedoch nicht, und man muß ganz allgemein diejenigen Anordnungen aufsuchen, welche die Bedingung erfüllen, daß in Bezug auf jede derselben die Anordnung aller übrigen die gleiche sei, die Gesamtheit ihrer Schwerpunkte nennt man ein regelmäßiges Punktsystem. Die Raumgitter sind dann diejenigen speziellen Fälle, welche sich bei Annahme des Parallelismus der Kristalle ergeben.² L. SOHNCKE hat in seiner Entwicklung einer Theorie der Kristallstruktur die Aufgabe alle möglichen regelmäßigen Punktsysteme, zu denen auch die Raumgitter gehören, gelöst.³

Ein Kristall besteht aus einer endlichen Anzahl ineinander gestellter regelmäßiger unendlicher Punktsysteme, welche gleich große und gleichgerichtete Deckschiebungen besitzen.

Diese ineinander stehenden Teilsysteme sind im allgemeinen nicht kongruent, auch sind die Bausteine des einen im allgemeinen andere als die des anderen, doch ist die Kongruenz der Bausteine der verschiedenen Teilsysteme nicht ausgeschlossen.

Die streng geometrische Aufsuchung aller möglichen regelmäßigen Punktsysteme zeigt, daß es 65 verschiedene Systeme⁴ gibt, welche sich in Gruppen

¹ C. VIOLA ist der Ansicht, daß das Gesetz der rationalen Indices kein Naturgesetz sei. — E. FEDOROW (Kursus d. Kristallographie, 1897) leitet jenes aus dem Gesetze ab, daß alle kleinsten Teile eines Kristalls einander gleich und zueinander parallel gelagert sind. — ² P. GROTH, l. c., p. 258. — ³ Leipzig 1879. — ⁴ Nach E. FEDOROW ist die Anzahl viel größer, 230.

lassen, die den 7 Kristallsystemen entsprechen, wie dies auch für die Raumgitter der Fall ist.

Die Anordnung der kleinsten Teilchen oder ihrer Schwerpunkte um einen Punkt ist stets dieselbe und es gilt der Satz L. SOHNCKES:

»In einem Kristall gibt es unzählig viele Punkte, um deren jeden die Teilchenverteilung parallel einer beliebigen, im Kristall gezogenen Richtung dieselbe ist, wie um jeden anderen. Der Abstand zweier nächster solcher Punkte ist unmeßbar klein.«

Jedes Punktsystem besteht aus mehreren parallel ineinander gestellten kongruenten Raumgittern, und jedes in einem Teilsystem auftretende Raumgitter muß mit jedem Raumgitter irgend welchen anderen Teilsystems kongruent sein, daher läßt sich der Kristall definieren wie folgt: Ein Kristall besteht aus einer endlichen Anzahl parallel ineinander stehender kongruenter Raumgitter.

Aus der Lehre der Raumgitter ergibt sich auch das Gesetz der rationalen Indizes. Übergänge von einem Raumgitter in das andere sind natürlich ausgeschlossen.

Über die weitere Entwicklung der Theorien der Kristallstruktur siehe die Werke von A. SCHÖNFLIESS, E. FEDOROW, C. VIOLA.

E. MALLARD hatte den Versuch gemacht, die Kristallformen aller kristallisierten Substanzen von dem Würfel und auch untereinander abzuleiten, indem er die Achsenlängen des Hexaeders in verschiedenen Aufstellungen mit einfachen Zahlen multipliziert, eine Gesetzmäßigkeit ließ sich aber nicht ableiten, da die Methode keineswegs einwandfrei erscheint (vergl. F. RINNE, N. J. f. M. 1894, I, 2 und O. MÜGGE, ebd. 1886, II, 214).

Ein Eingehen auf eine neue Theorie der Kristalle von G. QUINCKE und ihre Zusammensetzung aus Schaumwänden ist hier nicht möglich.¹

Nach W. BARLOW² ist das Prinzip der Kristallstruktur das der dichtesten Lagerung, er nimmt dabei elastische, in ihrer Form veränderliche Kugeln an, welche die Fähigkeit haben, bei Änderungen der Bedingungen sich auszudehnen oder zusammenzuziehen. Das Gesetz der dichtesten Lagerung formuliert er folgendermaßen:

»Jede Ansammlung gegenseitig sich abstoßender Teilchen, welche die obigen Bedingungen erfüllt, wird beständig diejenige relative Anordnung ihrer Teilchen nahezu besitzen oder anstreben, welche sie in jedem Teile erreichen muß, um ein Minimum an Raum einzunehmen unter dem gegebenen allgemeinen Drucke oder der durchschnittlichen Abstoßung zwischen den Teilchen.«

Nach E. v. FEDOROW³ besteht die homogen-kristallinische Substanz aus gleichen und gleich orientierten Teilchen, welche den Raum lückenlos ausfüllen.

O. LEHMANN⁴ ist dagegen der Ansicht, daß das wesentliche eines Kristalls in bezug auf seine Molekularstruktur nicht die regelmäßige Anordnung der Moleküle zu einem regelmäßigen Punktsystem sei, sondern daß die Moleküle selbst anisotrop seien, dies wäre also eine Analogie zu den asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

Unterschiede amorpher und kristallisierter Phasen.

Die physikalischen Eigenschaften amorpher und kristallisierter Phasen sind verschieden; Farbe, Härte und Durchsichtigkeit zeigen die größten Unterschiede, wie das Beispiel des Kohlenstoffs, Kohle und Diamant, amorphes Antimon-sulfür und Antimonit zeigen. Die Leitfähigkeit für Elektrizität ist bei beiden

¹ Vergl. darüber O. LEHMANN, Flüssige Kristalle. — ² Z. f. Kristallogr. Bd. 29, 1898, p. 435 u. p. 588. — ³ Z. f. Krist. 25, 1896, 113. — ⁴ Der statischen Theorie L. SOHNCKES setzt J. BECKENKAMP eine kinetische entgegen, die der polaren Elektrizität. (Z. f. Krist. 17, 321.) — ⁵ O. LEHMANN definiert in seinem neuesten Werke über flüssige Kristalle den Kristall folgendermaßen: Kristall ist ein anisotroper Körper, welcher reversible Löslichkeit besitzt — oder ein anisotroper

verschieden. Die Löslichkeit amorpher und kristallisierter Modifikationen sind verschieden, amorphe Körper sind leichter löslich als kristallisierte; erstere sind reaktionsfähigeren. Das spezifische Gewicht amorpher Phasen ist geringer als das der kristallisierten, dem reaktionsfähigeren Zustande kommt das größere Volumen zu.

Beim Übergang vom isotropen Zustand in den kristallisierten erfolgt eine Änderung aller vektoriellen wie auch der skalaren Eigenschaften, und zwar, wie es G. TAMMANN wahrscheinlich macht, diskontinuierlich, davon sind nach den Forschern nur die Änderungen des Aggregatzustandes in Punkten einer kontinuierlichen Kurve, auf denen eine skalare Eigenschaft für zwei Aggregatzustände denselben Wert hat, ausgeschlossen.¹ Beim Übergang ändern sich Energieinhalt und Volumen durch Änderung des inneren Druckes und der Molekularanordnung.

Die Volumenisobaren im kristallisierten und amorphen Zustande

Die Volumenisobaren stellen das Verhalten der Stoffe bei konstantem Volumen dar. Mit wenigen Ausnahmen dehnen sich die Mineralien beim Schmelzen

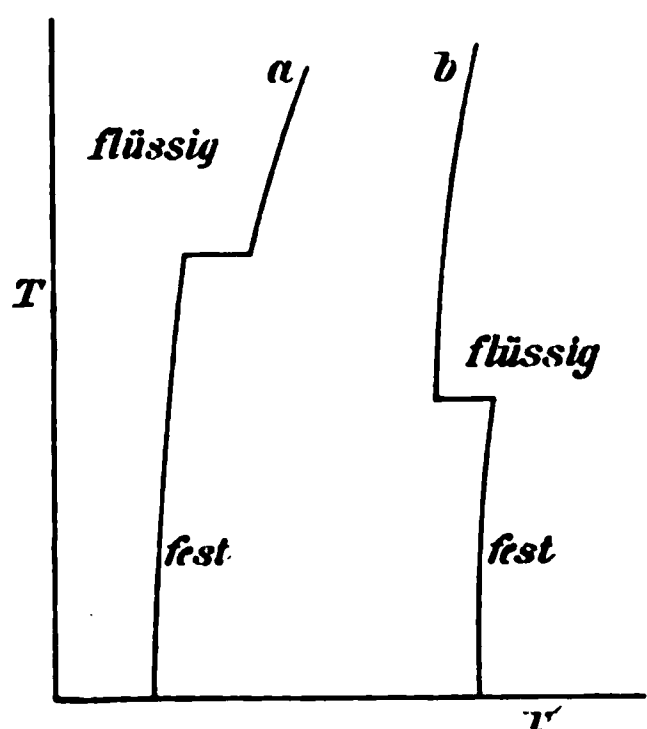


Fig. 1.

Volumenisobaren im flüssigen und festen Zustande.

- a Kurve für Körper, die unter Volumenzunahme schmelzen,
 b Kurve für Körper, die unter Volumenzunahme schmelzen.

(Fig. 1, a), ebenso ist das Volumen amorphes größer als das der kristallisierten Modifikation eines Körpers ist löslicher als die kristallisierte, ferner ist der amorphe Zustand der reaktionsfähigere; schon lange bekannt, daß die Gläser der Silikate mit Säuren sich rascher umsetzen. Der Energieinhalt des Amorphen ist viel größer als der des Kristalls. Dem größeren Energieinhalt kommt das größere Volumen zu, eine Eigenschaft, von der es nur wenige Ausnahmen gibt (z. B. Arsentrioxyd und einige Borate,² Wismut).

Was das spezifische Gewicht des flüssigen Minerals anbelangt, so ist unsere Kenntnis in dieser Hinsicht unvollständig, da die Ermittlung schwierig ist, für den Augit habe ich eine ungefähre Bestimmung gemacht, ebenso für Melanit, diese ist aber wegen der Schwierigkeiten bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts der Schwimmkörper bei der Bestimmung, nicht genau, da jedoch auf beiden Seiten die in den Tiegel eintretenden Gase entgegen gesetzten Fehler des spezifischen Gewichts bewirken, so dürfte der Gesamtfehler kein sehr großer sein.³

entgegengesetzten Fehler des spezifischen Gewichts bewirken, so dürfte der Gesamtfehler kein sehr großer sein.³

	kristallisiert	glasig	flüssig
Augit	3,3	2,92	2,92
Melanit	3,75	3,60	3,6

E. v. FEDOROW bemerkt bezüglich der Dichte folgendes:

Vom Standpunkt der Kristallstrukturtheorie kann man bei der Umwandlung einer kristallinen Substanz in Glas behaupten, daß die allgemeine Tendenz, eine möglichst kompakte Lagerung der Moleküle zu erzielen, nicht zum Ausdruck kommt. Je nach der Abkühlung erhält man ein einziges Kristallindividuum mit geringster Moleküloberfläche, ein kristallinisches Aggregat, möglicherweise mit Resten der amorphen Substanz oder Glas, je nach Umständen werden verschiedene Größen des spezifischen Gewichts zu erwarten sein, die zwischen denen des

Körpers, welcher in einem Lösungsmittel ohne Änderung seiner Anisotropie zu wachsen vermag. Am besten scheint folgende Definition: Ein Kristall ist ein anisotroper Körper, welcher beim Übergang in eine andere Phase eine diskontinuierliche Änderung seiner Eigenschaften (p. 137.) Siehe auch O. LEHMANN, Z. f. Krist. 18, 457, 1890.

¹ G. TAMMANN, l. c., p. 345. — ² G. TAMMANN, l. c., p. 49. — ³ Vergl. K. v. Z. f. Krist. 18, 457, 1890. Bezüglich des Volumens von kristallisierten und geschmolzenen Körpern siehe p. 152.

stadiums und der amorphen Varietät liegen. Bezeichnet man das spezifische Gewicht eines Kristallstadiums mit d_x so ist $d_x : d_k$ (d_k Dichte des Kristalls) der Koeffizient der Kristallisation, für die amorphe Varietät hat dieser Koeffizient den geringsten Wert. Je höherer Art die Substanz nach erfolgter Kristallisation, je höher ist der Koeffizient. E. v. FEDOROW zeigt nun in seiner Zusammenstellung, daß dies mit der Erfahrung übereinstimmt: für diejenigen Substanzen, welche aus dem amorphen Zustande in Individuen höherer Syngoniearten kristallisieren, ist der Koeffizient der Kristallisation höher als für diejenigen, welche in niedrigeren Syngoniearten kristallisieren.

E. v. FEDOROW, Z. f. Krist., 1897, 27, 395.

Hier folgen einige Angaben über das spezifische Gewicht von Mineralgläsern.¹

	Spezifisches Gewicht	
	des Kristalles	des Glases
Adular	2,561	2,351 Deville
Albit	2,604	2,041 Rammelsberg
Augit	3,267	2,803 Deville
Beryll	2,655	2,41 Williams
Olivin	3,381	2,857 Deville
Labrador	2,689	2,525 "
Spodumen	3,133	2,429 Rammelsberg
Quarz	2,663	2,228 Deville.

Ausnahmen von obiger Regel sind Eis, Arsentrioxyd, Calcium- und Magnesiumborat.² Die Schmelzpunkte amorpher Körper sind oft niedriger als die der kristallisierten Phasen.

	Schmelzpunkte der Kristalle	Schmelzpunkte der Gläser
Orthoklas	1215°	1190°
Akmit	960°	910°
Olivin	1280°	1255°

H. TRAUBE³ hat die Frage aufgeworfen, ob das *optische Drehungsvermögen* der Körper im kristallisierten und amorphen Zustande dasselbe ist und findet, daß entweder das molekulare Drehungsvermögen in beiden Zuständen annähernd gleich ist oder zu dem molekularen Drehungsvermögen noch eine besondere Kristalldrehung hinzutritt. Aus einer in Lösung aktiven Substanz können nur Kristalle einer Drehungsrichtung entstehen, ohne daß dabei die Drehungsrichtung den Kristallen dieselbe zu bleiben braucht, wie die in Lösung.

Beim Übergange aus dem amorphen in den kristallisierten Zustand kann auch Polymerisation eintreten. Große Kristallisationswärme deutet auf Polymerisation bei der Kristallisation. Bei vielen Silikaten dürfte dies der Fall sein, dann kann der Energieinhalt der amorphen Modifikation um mehr als den mittleren Betrag der Schmelzwärme den Energieinhalt des Kristalls übertreffen.⁴ Die Schmelzwärmen der Silikate erreichen einen hohen Betrag (vergl. p. 100).

G. TAMMANN⁵ beschäftigt sich auch mit der Wirkung von Polymerisationen auf die Lage der Energie- und Volumenisobaren, denn bei dem Übergange vom amorphen in den kristallisierten Zustand wird sich der Energieinhalt und das Volumen durch Änderung des inneren Drucks und der Molekularanordnung ändern, außerdem aber durch Polymerisation bei der Kristallisation. Der Überschuß der Energie des amorphen gegenüber der des kristallisierten Körpers kann durch die Polymerisationswärme der Flüssigkeit bei ihrer Abkühlung vom Schmelzpunkt aus kompensiert und auch übertroffen werden.

Differenzen der Lösungswärmen amorpher und kristallisierter Körper.

G. TAMMANN hat eine Reihe von Bestimmungen der Lösungswärmen durchgeführt, und zwar wurden für Mikroklin, Spodumen, Diopsid, Magnesiumborat, 30 % Flußsäure mit 250 ccm 1,1 normaler Salzsäure angewandt. Bei

¹ J. ROTH, Chem. Geol. II, 52. — ² G. TAMMANN, l. c., p. 50. — ³ N. J. f. Min. Beil. Bd. 10, 5, 788. — ⁴ G. TAMMANN, l. c., p. 65. — ⁵ G. TAMMANN, l. c., p. 65.

Eläolith wurden 50 g 20 % Flußsäure mit 250 ccm 1,1 normaler Salzsäure
Leucit 100 g 3,6 % normaler Flußsäure und 250 ccm 1,0 normaler Salzsäure
bei Natriumsilikat 100 g 10 % Flußsäure und 250 g 1,0 normale Salzsäure
verwendet.

Für Lösungen der amorphen Kieselsäure und von Bergkristallinsäure ergab sich dasselbe Leitvermögen.

Aus den Versuchsergebnissen schließt G. TAMMANN,¹ daß die Lösung des kristallisierten sehr bedeutend größer ist als die des amorphen, bei (und auch bei Lithiumborat) ist der geringe Unterschied im entgegengesetzten Sinne, hier war aber das amorphe nicht so fein gepulvert wie das kristallisierte.

		Lösungswärme pro 1 g	
Natriumsilikat		krist.	457
Na_2SiO_3		amorph	486
Leucit		krist.	507
		amorph	533
Eläolith		krist.	575
		amorph	649
Mikroklin		krist.	517
		amorph	600
Diopsid		krist.	472
		amorph	565

Man bemerkt, daß der Unterschied der drei Alumosilikate bezüglich Lösungswärmen kein großer ist.

Für die spezifischen Wärmen eines Kristalls und seiner Schmelze wenn C'' die erste, C' die letztere ist

$$C' > C''.$$

Diese Ungleichung gilt auch für die abnorm sich verhaltenden Wasser und Wismut, welche mit Dilatation kristallisieren, weil die spezifische Wärme eines flüssigen Körpers immer größer ist als die des festen. Die mittleren spezifischen Wärmen zwischen 20 und 100° für das kristallisierte C'' und das amorphe C' sind wenig voneinander verschieden und kann $C'' > C'$ sein als auch das umgekehrte $C'' < C'$.

Die Umwandlung vom Amorphen in Kristallisiertes kann durch Schmelzen oder Lösung erfolgen und bedient man sich dieses Vorgangs, um aus amorphen Körpern Kristalle zu erzielen. Durch Erhitzen von amorphen Antimonsulfid in Salzsäure erhält man kristallinisches. Auch bei 20° wird Schwefelblei in glanz durch Schwefelnatriumlösung umgewandelt, wenn der Versuch durch Monate fortgesetzt wird.³

Amorphe Sulfide Ag_2S , Sb_2S_3 , CuS , CdS , PbS wurden von W. S. durch Erhitzen in luftleeren Röhren in kristallisierte umgewandelt.

W. SPRING⁵ wandelte sowohl amorphes Arsen als auch die amorphen Sulfidifikationen von Ag_2S , Sb_2S_3 , Bi_2S_3 , CdS , CuS , PbS durch Druck in Kristalle um, solche Umwandlungen wurden nach H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM⁶ in die Kategorie der Auslösung der Überkaltung durch Druck gehören. Ich bemerke, daß Zylinder von PbS , Ag_2S , HgS , welche F. STREINTZ dem Druck von 10000 Atmosphären ausgesetzt hatte, nach meiner Untersuchung amorph geblieben waren.

G. TAMMANN⁷ hat darauf aufmerksam gemacht, daß für den Energieinhalt als Funktion von T und Ω (Wärmedruck, innerer Druck) das Bestehen der

¹ l. c., p. 66. — ² l. c., p. 55. — Vergl. J. VAN'T HOFF (Festschrift L. BOLTZMANN, — ³ C. DOELTER, Z. f. Krist. 1886, 11. — ⁴ Z. f. phys. Chem. XVIII, 1895, 553. — ⁵ Z. Chem. XVIII, 1895, 551. — ⁶ Heterog. Gleichgewichte, p. 140. — ⁷ G. TAMMANN, Krist. u. Schmelzen, p. 24.

Bei der Kristallisation direkt bestritten werden kann, da der Verlust der Isotropie von einer diskontinuierlichen Änderung der Energie begleitet ist. Dem Übergange von ungeordneter Molekularanordnung (Isotropie) zur geordneten (Anisotropie) entspricht eine diskontinuierliche Änderung des Energieinhalts, infolgedessen ist auch eine diskontinuierliche Änderung des Volumen und der übrigen Eigenschaften beim Verlust der Isotropie wahrscheinlich.

Kapitel II.

Fließende Kristalle.¹

Wenn auch ein direktes Interesse des Mineralogen an den fließenden oder flüssigen Kristallen weniger in Betracht kommt, so wird doch die Natur solcher Kristalle vom kristallographischen wie vom physikalischen Standpunkte nicht unberücksichtigt bleiben können und namentlich für unsere Anschauungen vom festen Zustand werden sie von großem Belang sein, während wir auch aus ihrem Studium wertvolle Erfahrungen für die Betrachtung der Körper unter hohem einseitigen Druck erhalten.

Zur Erklärung der Kristallstruktur nimmt man an, daß zwischen den Kristallmolekülen anziehende Kräfte wirken, die man Molekularkräfte genannt hat, obgleich dieser Name eigentlich nichts besagt; sind jene Anziehungskräfte sehr stark, so erhält der Kristall große Festigkeit, sind sie schwach, so wird der Einfluß der äußeren oder anderer Kräfte (Kapillarspannung) eine Deformation hervorbringen, so daß deshalb die Orientierung der Moleküle gestört wird, die Kristalle können flüssig sein; O. LEHMANN² nimmt an, daß eine besondere Richtkraft existiert, welche die Teilchen nötigt, eine bestimmte Stellung einzunehmen: die molekulare Richtkraft.

Entdeckt wurde der erste Fall solcher Körper von F. REINITZER³ in Graz, Cholesterylbenzoat, später beschrieben L. GATTERMANN u. O. LEHMANN solche Substanzen. Statt flüssige Kristalle wendet H. W. BACKHUIS-ROOZEBOOM den Ausdruck fließende Kristalle an, welcher wohl geeigneter erscheint, R. SCHENCK bezeichnet sie als kristallinische Flüssigkeiten, gegen welchen Namen sich jedoch O. LEHMANN⁴ ausspricht, da ja diese Körper nicht nur optisch, sondern auch magnetisch anisotrop sind, sie besitzen molekulare Richtkraft. Das Studium der flüssigen Kristalle verdanken wir namentlich O. LEHMANN.⁵ Ihre Existenz war von G. QUINCKE nicht anerkannt worden. Dieser Forscher nahm an, es handle sich um breiige Massen fester Kristalle mit einer öligen, mit der umgebenden Flüssigkeit nicht mischbaren Schicht. O. LEHMANN wies jedoch nach, daß man es wirklich mit einem kristallisierten Zustande zu tun habe, wie auch R. ABEGG und W. SERTZ⁷ gegenüber G. QUINCKE die Auffassung R. SCHENCKS durch das dielektrische Verhalten von p-Azoxyanisol bestätigten.

G. TAMMANN⁸ meint, die trüben Schmelzen des p-Azoxyanisols und p-Azoxypenetols, die man aus vollkommen klaren Kristallen erhält, könnten Emulsionen eines braunen Reduktionsproduktes in den Schmelzen jener Stoffe sein, und die

¹ Nach Abschluß meines Manuskriptes ging mir das wichtige Werk O. LEHMANNs: *Flüssige Kristalle* zu, es war jedoch nicht mehr möglich, dasselbe eingehend zu berücksichtigen. O. LEHMANN unterscheidet fließende und flüssige Kristalle, welche allerdings mehr quantitativ verschieden sind; erstere sind an den Kanten und Ecken abgerundet, letztere kugelförmig. Bezüglich anderer wichtiger Punkte bin ich in Fußnoten auf das Werk O. LEHMANNs zurückgekommen. — ² Verh. naturw. Ver. Karlsruhe 1900, 62. — ³ Monatsheft f. Chemie 1888, 1, 435. — ⁴ Verh. d. naturw. Ver. Karlsruhe 1900, XIV, 622. — ⁵ Z. f. phys. Ch. IX, 462, 1890, XVIII. 1895, 91. — ⁶ Wiedem. Ann. 53, 1894, 613. — ⁷ Z. f. phys. Ch. XXIX, 1891. — ⁸ Ann. d. Physik IV, 4, p. 524.

klaren Kristalle wären dann Lösungen jenes Reduktionsproduktes in den Kristallen. Mit Hinweis auf die vorhandenen Auslöschungsrichtungen nimmt O. LEHMANN¹ gegen diese Erklärungsweise Stellung und auch die Prüfung der trüben Schmelzen mittels elektrischer Trennungsmethoden für Suspensionen (Kataphoresis) ergab nach G. BREDIG und G. VON SCHUKOWSKY sowie nach A. COEHN keine Bestätigung der Emulsionstheorie von G. TAMMANN. C. VIOLA² will die kristallinen Flüssigkeiten nicht als Kristalle gelten lassen.

O. LEHMANN³ hat auch Übergänge zwischen festen und flüssigen Kristallen praktisch hergestellt, und zwar durch halbflüssige Mischkristalle von flüssigen weichen und festen Kristallen. Es gibt bei ölsaurem Kali und ölsaurem Ammonium Durchkreuzungszwillinge, sowie Schichtkristalle, und auch Mischkristalle konnten erhalten werden. Isomorphe Verbindungen können isomorphe Mischkristalle geben, welche in bezug auf die Frage der Molekulargröße von Wichtigkeit sind (vergl. p. 14). Die Untersuchung über solche fließende Mischkristalle nach der Phasenlehre von A. C. DE KOCK (Z. f. phys. Ch. XLVIII, 1904, 19) sprechen gegen G. TAMMANN'S Emulsionstheorie.

Die Zähigkeit⁴ der flüssigen Kristalle ist bei verschiedenen Arten verschieden, das ölsäure Kali tritt in spießigen Nadeln auf, die bei inniger Berührung zusammen fließen, während die Zähigkeit des Azoxyanisols der der höheren Alkohole entspricht. R. SCHENCK⁵ hat die innere Reibung bei Azoxyanisol und Cholesterylbenzoat bestimmt und gefunden, daß sie bei steigender Temperatur abnimmt. Bei letzterem Körper zeigt die Kurve beim Umwandlungspunkt einen Knick. Bei Azoxyanisol ist die flüssige kristalline Modifikation weniger zäh als die isotrope.

Flüssige Kristalle sind also solche, deren innere Reibung sehr klein ist, letztere ist von der Temperatur abhängig. Als O. LEHMANN⁶ Cholesterylbenzoat zu Azoxyphenetol in verschiedenen Mengen zusetzte, beobachtete er, daß die dünnflüssigen Kristalle des letzteren nach und nach fester wurden, und so verschiedene Übergänge von ganz flüssigen bis zu festen Kristallen zustande kamen. Vergleicht man daher das Fließen der Metalle (TRESCA) und die Resultate W. SPRINGER⁷ so sieht man, daß es auch im kristallisierten Zustand alle denkbaren Zähigkeitsgrade zwischen festen bis zu ganz flüssigen Körpern geben kann.⁷

Schmelzpunkt und Umwandlungstemperatur der flüssigen Kristalle.

Man kann auch bei flüssigen wie bei festen Kristallen von einem Schmelzpunkte sprechen, von einem Punkte, wo die Orientierung der Moleküle aufhört, der Körper wird isotrop, die trübe Masse wird plötzlich klar und zwischen gekreuzten Nicols ist keine Doppelbrechung mehr zu beobachten. Dabei tritt, wie beim Schmelzen fester Kristalle, eine Änderung der Dichte ein, wie auch der Zähigkeit, wenngleich die Unterschiede der spezifischen Gewichte sehr klein sind. Hierbei ergab sich ein niedrigeres spezifisches Gewicht der flüssigen Modifikation. Außer dem Schmelzpunkt existiert noch ein Umwandlungspunkt der flüssigen Modifikation in eine feste; diese Umwandlungstemperatur wird durch Druck erhöht; wobei nach G. HULETT $\frac{dt}{dp} = 0.032$ resp. 0.047 ist bei Azoxyanisol und Cholesterylbenzoat.

Auch die Umwandlungswärme nimmt bei Druck zu,⁸ G. HULETT bestimmte sie bei Azoxyphenetol zu 14,7 Kal., sie ist also sehr bedeutend.

¹ Ebd. 5, p. 236; Ber. d. d. chem. Ges. 37, 1904, 3419; Z. f. Elektrochem. 10, 1904, 896.

² Z. f. Krist. 1902, 241. — ³ Verh. d. naturw. Ver. Karlsruhe XIII, 1900, 631. — ⁴ O. LEHMANN, Z. f. phys. Ch. XVIII, 91, vergl. H. W. BACKHUIS-ROOZEBOM, l. c., p. 145. — ⁵ R. SCHENCK, kristallinische Flüssigkeiten, Z. f. phys. Chemie XXVII, 166, 1898. — ⁶ Ann. Phys. 2, 689. — ⁷ H. W. BACKHUIS-ROOZEBOM, Heterogene Gleichgewichte, l. p. 146. — ⁸ G. HULETT, Z. f. phys. Chem. 28, 1899, 629.

Bei der Umwandlung der fließenden Kristalle in eine isotrope Flüssigkeit, die Umwandlung also als Schmelzen bezeichnet werden kann, ist die Umwandlungswärme dagegen sehr klein, nach R. SCHENCK bei Azoxyanisol

$$Q = 1,32 \text{ cal.}$$

Der Unterschied zwischen flüssigen Kristallen und der isotropen Schmelze ist so sehr klein im Vergleich mit dem Unterschiede zwischen festen Kristallen und ihrer Schmelze (BAKHUIS-ROOZEBOOM, p. 150).

Schmelzpunkte und Umwandlungspunkte bei 1 Atm.:

	Umwandlungspunkt	Schmelzpunkt
p-Azoxyanisol . . .	118° 3	135° 9
p-Azoxyphenetol . .	138° 5	168° 1
Cholesterylbenzoat .	160°	178° 5

Für die Erhöhung der Schmelzpunkte bei Druck ergab sich $\frac{dt}{dp}$ bei den genannten Substanzen

Azoxyanisol	Azoxyphenetol	Cholesterylbenzoat
0,0485	0,047	0,075

Das Existenzgebiet fließender Kristalle.

Die beifolgende Figur, welche ich dem Buche über die heterogenen Gleichgewichte von H. W. ROOZEBOOM entnehme, zeigt die Dampfspannungskurven der festen Kristalle BO_2 , der fließenden O_2O_1 und der isotropen Flüssigkeit O_1A . Die Schmelzkurve ist O_1C , die Umwandlungskurve O_2D . (Fig. 2.)

Die Molekülgröße flüssiger Kristalle ist von Wichtigkeit. R. SCHENCK¹ hat daher nach Methode W. RAMSAYS durch Messung der Oberflächenspannung dieselbe gemessen und gefunden, daß Azoxyanisol und Azoxyphenetol in flüssiger Form und als fließende Kristalle dasselbe Molekulargewicht besitzen.

Feste und fließende Kristalle stehen zueinander in dem Verhältnisse der Enantiotropie, dagegen scheint Cholesterylacetat¹ als flüssiger Kristall weniger stabil zu sein als das feste, hier liegt ein monoklinischer Körper vor.

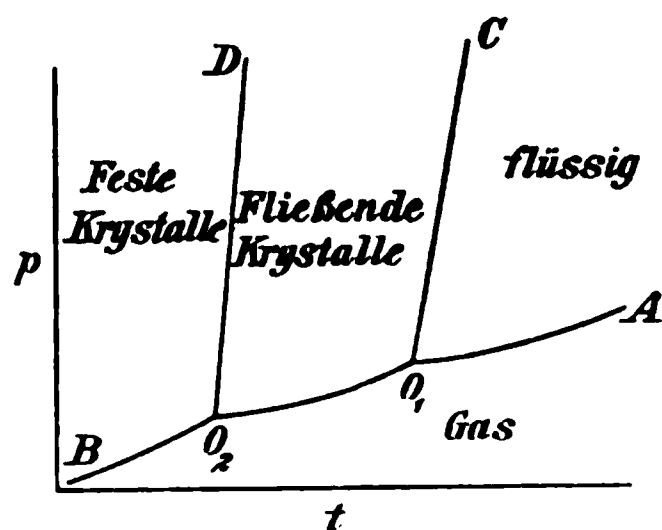


Fig. 2.

Existenzgebiet der fließenden Kristalle.

Kapitel III.

Größe des Kristallmoleküls.

Der Frage, ob beim Übergang vom gasförmigen in den flüssigen Zustand Komplexität des Gasmoleküls bewirkt wird, reiht sich die an, welche besonders den Mineralogen und Kristallographen interessiert, ob das Kristallmolekül ein komplexes Molekül ist. Noch vor wenigen Jahren war die Annahme, daß im Kristallmolekül eine Assoziation von vielen Gasmolekülen vorliegt, eine allgemeine. Diese kam auch in dem damals gebräuchlichen Ausdrucke Kristallpartikel zum Ausdruck. Bei der Wichtigkeit der Frage sowohl für Chemie als auch für Mineralogie ist ein Eingehen notwendig.

¹ R. SCHENCK, Phys. Z. I, 1900, 410.

P. GROTH vertritt,¹ indem er sich auf die Untersuchungen W. VOIGT's die Elastizität des Steinsalzes stützt, die Ansicht, daß das Kristallmolekül einer größeren Anzahl von chemischen Molekülen bestehen müsse, denn Kristallmoleküle des Steinsalzes üben nach verschiedenen Richtungen eine wenig verschiedene Wirkung aus, was mit der Annahme eines einfachen Moleküls unvereinbar sei. S. HUNT² hatte für Calcit und Quarz eine Aggregation 584 CaCO_3 resp. 948 SiO_2 angenommen. W. RAMSAY und F. SHIELDS zeigten, man aus der molekularen Oberflächenenergie Methoden zur Bestimmung molekularer Komplexität von Flüssigkeiten ableiten kann. Diese Untersuchungen sowie die von PH. A. GUYE³ führten zu dem Resultat, daß Gase und Flüssigkeiten zumeist dasselbe Molekül besitzen. VAN'T HOFF⁴ glaubt, daß der feste Zustand sich nicht durch einen komplizierten Molekularbau auszeichnet, sondern daß bei festen gelösten Körpern die Moleküle häufig der auf Grund chemischer Tatsachen denkbar einfachsten Molekulargröße entsprechen und höchstens doppelten Wert haben. Die Untersuchungen in dieser Richtung stützen sich auf die Betrachtung der kristallinen Flüssigkeiten, besonders aber auf Untersuchungen isomorpher Mischkristalle, indem bei diesen die Voraussetzung sei, sie seien feste Lösungen, gemacht wird.

In ersterer Richtung hat R. SCHENK,⁵ um die molekulare Beschaffenheit kristallinen Flüssigkeiten zu ermitteln, die molekularen Oberflächenenergien isotropen und anisotropen Modifikation der flüssigen Kristalle miteinander verglichen.

Gestützt auf die Molekulargewichtsbestimmungen flüssiger Körper W. RAMSAY und F. SHIELDS, deren Methode mit der VAN DER WAALSSchen Theorie der übereinstimmenden Zustände zusammenhängt (welche jedoch nur für isotropen Flüssigkeiten gilt), kommt er zu folgendem Schlusse: »Zeigen die molekularen Oberflächenenergien der beiden Flüssigkeitsarten sowie ihre Temperaturkoeffizienten keine erheblichen Differenzen, so können auch die Molekulargewichte in beiden Phasen nicht beträchtlich voneinander abweichen.«

Aus dem Verhalten der flüssigen p-Azoxyanisol und p-Azoxyphenetol, welche isomorphe Mischungen bilden, schließt R. SCHENK⁵, daß für diese die Lösungsgesetze Giltigkeit haben und daß die festen und flüssigen Modifikationen das gleiche Molekulargewicht haben. »Die Doppelbrechung der kristallinen Flüssigkeiten ist nicht mehr, wie O. LEHMANN glaubte, durch Aggregation von chemischen Gasmolekülen hervorgerufen, sondern es ergibt sich, daß das Molekulargewicht nicht notwendig komplizierter zu sein braucht als bei Gasen.«

Gestützt auf das Prinzip von VAN'T HOFF, wonach isomorphe Mischungen feste Lösungen sind, fand F. W. KÜSTER⁶ bei der Mischung von β -Naphthol und Naphthalin, daß beide Komponenten im festen Zustande das Doppelte ihres Molekulargewichtes zeigen. Zu ähnlichen Resultaten gelangte W. WÜRFEL.⁷

Bei isomorphen Mischungen ist die Frage zu untersuchen, wie sich die Konzentrationen in der flüssigen und in der festen Lösung zueinander verhalten, nämlich Konzentration eines Stoffes in der Lösung und im Mischkristall. Hier kommt der W. NERNSTsche Verteilungssatz in Betracht: Wenn ein Stoff zwischen zwei Lösungsmitteln verteilt, so muß der gelöste Stoff, wenn ihn beide Lösungsmittel gleiche Molekulargröße zukommt, einen konstanten Verteilungskoeffizienten besitzen und umgekehrt. Es muß also in jenem Falle zwischen den Konzentrationen des Stoffes in den Mischkristallen und in der mit der gesättigten Lösung ein konstantes Verhältnis herrschen.⁸

¹ Molekularbeschaffenheit d. Krist. München 1888; p. 14; Phys. Kristallographie, p. 14. — ² Chem. News 62, 302. — ³ Z. f. phys. Ch. XII, 433, 1893. — ⁴ Vorles. über theoretische phys. Chemie 2, 65. — ⁵ Z. f. phys. Ch. XXIX, 1899, 546. — ⁶ Z. f. phys. Chem. 357. — ⁷ Inaugural-Dissertation. Marburg 1896. — ⁸ Vergl. die Monographie von G. I. Über feste Lösungen, Sammlung chem. u. techn.-chem. Vorträge. VI, Heft 12. Stuttgart

Im Gleichgewichtszustande bei konstanter Temperatur und konstantem Druck rechnen jeder bestimmten Zusammensetzung der Mischkristalle bestimmte Konzentrationen der beiden Komponenten in der flüssigen Lösung.

Wenn c_1, c_2 etc. die räumlichen Konzentrationen der beiden Komponenten in flüssigen Lösungen (d. i. die Anzahl der g-Moleküle in 1 Liter) x_1, x_2 etc. räumlichen Konzentrationen der beiden Komponenten in den mit ihnen im Lösungsgleichgewicht befindlichen, zugehörigen festen Lösungen (d. i. die Zusammensetzung der Mischkristalle in Molekularprozenten) bezeichnen, und γ Dissoziationsgrad, so sollten unter Berücksichtigung des Dissoziationskoeffizienten, $\frac{c}{x}$ oder $\frac{c(1-\gamma)}{x}$ nach dem Verteilungsgesetze konstant sein, wenn nur einfache Moleküle vorhanden sind; da es aber nach A. FOCK¹ dem unrichtig angenommenen Dissoziationsgrade zuzuschreiben ist, daß dies häufig nicht eintritt, verlangt er die Konstanz des Quotienten

$$\frac{c[1 + \gamma(\sqrt{x} - 1)]}{x}$$

dies glaubt er durch seine Versuche bestätigen zu können.

H. W. ROOZEBOOM² findet, daß der Quotient nicht genügend konstant ist, daß man bei isomorphen Mischungen von Thallium- und Kaliumchlorat nicht annehmen darf, daß Kaliumchlorat im kristallisierten Zustande in der Gestalt von Molekülen vorhanden sei.

W. NERNST³ vergleicht den Quotienten $\frac{c(1-\gamma)}{x}$ mit den Quotienten $\frac{c^2}{x}$. Wenn das Kaliumchlorat in fester Lösung aus einfachen Molekülen besteht, so muß $\frac{c}{x}$ konstant sein, wenn es jedoch aus Doppelmolekülen besteht, so muß $\frac{c^2}{x}$ konstant; er findet, daß letztere weit weniger konstant sind. Daher besteht Kaliumchlorat in fester Lösung vorwiegend aus normalen Molekülen, es ist jedoch denkbar, daß das Kaliumchlorat mit steigender Konzentration sich in der festen Lösung zu polymerisieren beginnt.

Weitere Untersuchungen verdanken wir A. FOCK;⁴ von dem Standpunkte ausgehend, daß isomorphe Mischungen feste Lösungen sind, kommt er zu dem Resultate, daß das Gleichgewicht der gesättigten Salzlösung eben so sehr durch den dissoziierten als den nicht dissoziierten Anteil bedingt wird, keinesfalls durch einen allein, die Kristallmoleküle der einfachen chemischen Körper sind mit den normalen chemischen identisch, wodurch auch die A. BRAVAISSche Theorie unzulänglich wird. Bei $K_2Mn_2O_7, K_2Cr_2O_7$ und $Rb_2Mn_2O_7$ bestehen die Kristallmoleküle aus zwei chemischen Molekülen. A. FOCK beruft sich außer auf seine zahlreichen Versuche auch auf die anderer Forscher, so haben W. MUTHMANN und O. KUNTZE u. a. Mischungen von Kaliumpermanganat und Kaliumperchlorat, Rubidium- und Kaliumpermanganat untersucht; diese zeigten, daß bei Mischungen von $KClO_4$ und $KMnO_4$ die Löslichkeit sehr verschieden ist; so lange das Perchlorat vorwiegt, entsprechen grossen Differenzen in der Lösung kleine in den Mischkristallen (vergl. p. 69)

Auch hier ist zwar $\frac{c}{x}$ nicht konstant, ebensowenig wie $\frac{C(1-\gamma)}{x}$, A. FOCK⁵ glaubt aber, daß

¹ Z. f. Krist. 1897, 28, 337. — ² Z. f. phys. Chem. VIII, 1891, 531. — ³ Jbid. IX, 137. — ⁴ Z. f. Krist. 28, 1897, 337. Z. f. physik. Chem. Bd. XXV., p. 74. — ⁵ Z. f. Krist. 28, 1897, 368.

$$\frac{C(1+\gamma \sqrt{x-1})}{x}$$

konstant ist, daher er diese Untersuchung für einen Beweis seiner Ansicht hält. G. BODLÄNDER bestreitet die Richtigkeit der A. FOCKSchen Beweisführung.

Bezüglich der Mischkristalle von Naphtalin mit β -Naphtol, welche F. W. KÜSTER untersucht, macht G. BODLÄNDER¹ die Bemerkung, daß für die verdünnteste derselben mit 10 % Naphtalin das Verteilungsgesetz nicht den Wert besitzt wie für die konzentrierten. Wenn wirklich Mischmoleküle $C_{10}H_8$, $C_{10}H_8O$ vorhanden waren, so müßte der Quotient $\frac{C}{X}$ konstant sein, da die

Konzentration der Mischmoleküle in der festen Lösung direkt proportional sein müßte der Konzentration der Mischmoleküle in wässriger Lösung, was nicht zutrifft; gerade bei kleinem x , wo die Konstanz am besten zu erwarten wäre, trifft sie nicht ein.

Auch aus den Versuchen von W. WÜRFEL mit Dichlorbenzol und Dibrombenzol, mit Mischungen dieser Verbindungen schließt G. BODLÄNDER Inkonsistenz des berechneten Molekulargewichts, welche bestätigt, daß ein dem Gehalt proportionaler osmotischer Druck in isomorphen Mischungen nicht besteht, er hält die W. WÜRFELSchen Versuche nicht für beweisführend.

Auch die A. FOCKSchen Versuche werden von G. BODLÄNDER nicht als entscheidend angesehen. Die Löslichkeit des Chlorammoniums aus Mischkristallen mit wenig Chlorkalium ist größer als die Löslichkeit des reinen Chlorammoniums, dieses Resultat muß auf die Bildung komplexer Moleküle und von Ionen, die in den Lösungen der Mischkristalle stärker erfolgt als in den Lösungen der einfachen Salze, zurückgeführt werden. Ähnliches findet bei Mischkristallen mit viel Chlorkalium und wenig Bromkalium statt. Er bemerkt, daß nur die Prüfung des Quotienten $\frac{c}{x}$ oder $\frac{c}{\sqrt{x}}$ von Wert sei, der aber bei den A. FOCKSchen Versuchen nicht konstant sei.

G. BODLÄNDER² prüft die Frage, ob auf homogene feste Mischungen die Gesetze des osmotischen Druckes anwendbar sind; mit Recht bemerkt er, daß in Kristallen keine Diffusion stattfindet, wie die Zonenstruktur so vieler Mineralien, Granat, Turmalin, Augit beweist, die auch nach Jahrtausenden ihre scharfen Grenzen nicht verändern (vergl. Kap. V p. 55).

Wenn die Dampfspannung der isomorphen Mischung sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung ändert, so kann man aus dem Grade dieser Änderung den osmotischen Druck des gelösten Bestandteils berechnen. Für feste Lösungen darf man aber den osmotischen Druck nicht dem Gasdruck gleich setzen und daraus das Molekulargewicht des gelösten Stoffes bestimmen. Erst wenn sich für die an festen Lösungen aus den Dampfdruckerniedrigungen berechneten osmotischen Drucke eine gleich gute Übereinstimmung mit den nach AVOGADRO-VAN'T HOFFS Gasgesetzen berechneten Werten ergeben haben wird, kann man beide gleich setzen. Auch bezüglich der Verteilung des gelösten Stoffes zwischen flüssiger Lösung und Gasraum können Schlüsse auf den osmotischen Druck des gelösten Stoffes gezogen werden. Homogene feste Mischungen dürfen in dieser Hinsicht mit Lösungen nur dann verglichen werden, wenn sich in ihnen der Gehalt an gelöstem Stoff kontinuierlich, nicht sprungweise mit dem Druck desselben Stoffes in der Gasphase ändert, in letzterem Falle würden keine Lösungen, sondern mechanische Gemenge mehrerer Molekülarten vorliegen. Findet eine kontinuierliche Änderung des Dampfdruckes statt, so würde man feste Lösungen und osmotische Drucke in demselben annehmen dürfen.

¹ l. c., p. 402. — ² N. J. Beil. Bd. XII. 104, 1899.

Aus dem osmotischen Druck dürfen Schlüsse auf das Molekulargewicht dann mit Sicherheit gezogen werden, wenn sich aus einer sehr großen Zahl von Beobachtungen Zahlen ergeben, die mit den aus anderen Gründen wahrscheinlicheren Molekulargewichten übereinstimmen.

G. BODLÄNDER betont, daß sich aus dem osmotischen Druck einer festen Mischung schon deshalb nicht die Molekülezahl bestimmen läßt, da in einer isomorphen Mischung Moleküle der Formel AB_m denselben osmotischen Druck bewirken wie einfache Moleküle A . man kann daher die Größe des Kristallmoleküls nicht aus dem osmotischen Druck ermitteln.

Auch aus den bisherigen Löslichkeitsbestimmungen wäre kein sicherer Schluß auf die Größe der Kristallmoleküle im Vergleich zu den Gasmolekülen ziehen. Die Beobachtungen, die bisher über Schmelzpunkt und Löslichkeit in isomorphen Mischungen ausgeführt worden sind, deuten darauf hin, daß diese die Gas- und Lösungsgesetze nicht anwendbar sind. Die Konstitution isomorphen Mischungen wird erst aufgeklärt werden können, wenn ein zweckmäßig gewähltes Beobachtungsmaterial vorliegen wird. In keinem Falle haben die bisher vorliegenden Beobachtungen an isomorphen Mischungen die Molekulargröße fester Stoffe im gemischten oder im reinen Zustande einzelfrei zu bestimmen gestattet.

Der Molekularzustand in konzentrierten flüssigen Lösungen ist sehr kompliziert und noch wenig aufgeklärt, es kann daher nach G. BODLÄNDER aus der Konzentration der flüssigen Lösungen die Menge der in ihnen vorhandenen einzelnen undissoziierten Moleküle nicht erschlossen werden und können auch aus diesen Konzentrationen Schlüsse auf das Molekulargewicht der festen Mischung nicht gezogen werden.

Als Resultate seiner Betrachtungen gibt G. BODLÄNDER schließlich folgendes an: Die Theorie der festen Lösungen hat bisher eine Bestätigung nur bei gewissen anomalen Mischungen gefunden, die mehr durch Adsorption als durch molekulare Durchdringung entstanden zu sein scheinen.

»Ein Schluß über die Größe der Kristallmoleküle kann erst dann gezogen werden, wenn das Verteilungsverhältnis zwischen Kristall und Flüssigkeit für jede Molekülart bekannt ist. Für die flüssigen Lösungen von Elektrolyten gibt nur die Dissoziationstheorie die Möglichkeit, die Konzentration der einzelnen Molekulararten festzustellen.«

Nach A. FOCK laufen die Bedenken G. BODLÄNDERS bezüglich der Löslichkeit doch darauf hinaus, daß bei den angestellten Versuchen überall zu starke Konzentrationen in Betracht kommen, dieser Einwand ist aber hinfällig, weil die isomeren Molekulargewichtsbestimmungen dieselbe Basis haben wie das Gesetz der Massenwirkung, welche für alle Konzentrationen gelte.

In einer späteren Arbeit¹ bekämpft A. FOCK die Ansichten G. BODLÄNDERS, indem er sich gegen die Deutung der F. W. KÜSTERSchen Schmelzpunktsbestimmungen isomorpher Mischungen wendet, insbesondere dagegen, daß solche völlig unmöglich schmelzen und betont, daß der Quotient $\frac{c}{x}$ im allgemeinen mit steigender Konzentration wächst, der Quotient $\frac{c}{\sqrt{x}}$ dagegen abnimmt und schließt daher, daß die Moleküle in der festen Phase zwar größer sind als in der flüssigen, aber immer als doppelt so groß.

Da aber nach den Prinzipien der Kristallographie ein Kristall unmöglich gleichzeitig aus einfachen und Doppelmolekülen bestehen kann, so wäre nur der eine oder der andere Fall möglich, bei letzterem müßte aber ein starker Konzentrationsfall in der flüssigen Phase stattfinden, was unwahrscheinlich ist.

Da aber nach den Prinzipien der Kristallographie ein Kristall unmöglich gleichzeitig aus einfachen und Doppelmolekülen bestehen kann, so wäre nur der eine oder der andere Fall möglich, bei letzterem müßte aber ein starker Konzentrationsfall in der flüssigen Phase stattfinden, was unwahrscheinlich ist.

Da aber nach den Prinzipien der Kristallographie ein Kristall unmöglich gleichzeitig aus einfachen und Doppelmolekülen bestehen kann, so wäre nur der eine oder der andere Fall möglich, bei letzterem müßte aber ein starker Konzentrationsfall in der flüssigen Phase stattfinden, was unwahrscheinlich ist.

¹ N. J. f. Mineral. 1899, I, 71.
DOBLER, Physik.-chem. Mineralogie.

In einer späteren Notiz kommt dann G. BODLÄNDER¹ zu dem Schlusse, daß schon in der Lösung isomorphe Stoffe zum Teil zu komplexen Mischmolekülen zusammengetreten sind. Darauf weist die Löslichkeitsvermehrung gewisser Lösungen isomorpher Stoffe hin.

Immerhin sind die Einwände G. BODLÄNDERS beachtenswert, umsomehr als auch spätere Forschungen es nicht sicher erscheinen lassen, daß die isomorphen Mischungen als feste Lösungen zu betrachten sind (vergl. Kap. V). R. SCHMIDT und FR. SCHNEIDER² wenden sich allerdings gegen die G. BODLÄNDERSche Auffassung und sind der Ansicht, daß für die Kristallgemische des p-Azoxyanisol und p-Azoxyphenetol die Lösungsgesetze giltig sind, und ihre experimentellen Untersuchungen bestätigen, daß die Depression des Umwandlungspunkts der Konzentration von p-Azoxyanisol proportional ist, daher müssen isomorphe Mischungen flüssiger Kristalle als Lösungen betrachtet werden. Aus den Versuchen dieser Forscher, welche unternommen waren, um die Methode der Molekulargewichtsbestimmung durch Depression des Umwandlungspunktes der flüssigen Kristalle auf ihre Verwendbarkeit zu prüfen, geht immerhin hervor, daß die Grenzen, zwischen denen die Depressionskonstanten schwanken, ziemlich enge sind. Man kann darum mit G. HULETT den Schluß ziehen, daß der Verteilungskoeffizient zwischen der isotropen flüssigen und der anisotropen Modifikation des p-Azoxyanisols für viele Körper nahezu gleich ist. Die Verfasser meinen, daß, wenn die Regelmäßigkeit bezüglich des Verteilungskoeffizienten sich bestätigen sollte, dann auch die Bedenken gegen die Methode der Molekulargewichtsbestimmung schwinden müßten.

A. E. TUTTON³ kommt zu dem Schlusse, daß der Kristallbaustein entweder mit dem chemischen Molekül ident ist, oder wahrscheinlicher höchstens aus ein bis fünf chemischen Molekülen, am wahrscheinlichsten aus einer noch kleineren Anzahl besteht, er ist also derselben Ansicht, wie A. FOCK, F. W. KÜSTER, W. WÜRFL.

M. BRILLOUIN nimmt an, daß die Kristallmoleküle nur aus 4—5 chemischen Molekülen bestehen. (Ann. chim. Phys. 1895, 560.)

A. JOHNSEN macht darauf aufmerksam, daß zwischen der Größe des Kristallmoleküls und der Symmetrie ein Zusammenhang existieren müsse, und die Komplexe 1, 3, 5, 7, 9 mal so groß sein werden.

M. HERZ⁴ schließt aus den bisherigen Forschungen, daß es solche Körper gibt, welche im festen Zustand die Molekulargröße ihrer Gasmoleküle beibehalten, dagegen auch solche, die Polymerisationen zeigen.

Immerhin wird es nicht mehr gestattet sein, Kristalle ohne weiteres anzunehmen, für welche der hundertfache Komplex in Anspruch genommen wird.

Die letzten Forschungen rühren von R. WEGSCHEIDER her.

R. WEGSCHEIDER⁵ kritisiert die A. FOCKschen Resultate an Mischkristallen und obgleich er im Gegensatze zu G. BODLÄNDER in erster Linie den Satz, daß isomorphe Mischungen feste Lösungen sind, für erwiesen hält, kommt er doch zum gegenteiligen Resultate wie A. FOCK. R. WEGSCHEIDER schließt aus den

Versuchen des letzteren Forschers, daß der Quotient $\frac{c}{x}$ unter 29 Fällen nur

4 solche zeige, in denen er konstant sei, während $\frac{x}{c^2}$ niemals konstant war, er

kommt zu dem Schlusse, daß die Annahme zusammengesetzter Kristallmoleküle den Tatsachen besser als die Annahme einfacher Moleküle entspreche. Er betont, daß dies nicht im Widerspruche mit den Arbeiten von V. ROTHMUND⁶ sei und stützt sich auf die Beobachtungen über die Umwandlung von KNO₃-haltigen NH₄NO₃ bei 30° von W. MÜLLER;⁷ nach letzterem ist das Molekulargewicht

¹ N. J. f. Mineral. 1899, II, 181. — ² Z. f. phys. Chem. XXIX, 551. — ³ Z. f. Krist. 27, 1890, 300. — ⁴ Samml. chem. Vorträge IV, 10. Heft, Stuttgart 1899. — ⁵ Festschrift, LUDWIG BOLTZMANN gewidmet 1904, p. 368. — ⁶ Z. f. phys. Chemie XXIV, 1897, 705. — ⁷ Z. f. phys. Chemie XXXI, 1899, 358.

NO_3 in der unterhalb 30° stabilen Modifikation $\frac{1}{3}$, desjenigen in der oberhalb 30° stabilen Form. Daraus würden sich die Formeln $(\text{KNO}_3)_4$ und $(\text{KNO}_3)_8$ ergeben. Aber ein endgiltiges Resultat, ob Kristallmoleküle komplexer Natur sind oder nicht, lässt sich heute nicht geben, die Wahrscheinlichkeit, daß aber größere Molekularkomplexe, etwa wie sie A. E. TUTTON annahm, 3—5 fache, vorkommen, ist doch eine größere, und bei einigen heteromorphen Mineralien, wie Aragonit und Calcit ist die Wahrscheinlichkeit dafür vorhanden (vergl. p. 40, Kap. IV). Auch bei Silikaten dürften komplexere Moleküle wahrscheinlicher sein.¹ Im Gegensatz zu J. VOGT, welcher meint, daß bei Schmelzlösungen von Silikaten, die betreffenden Silikate, Diopsid, Melilith, Anorthit, Olivin in gelöstem Zustande aus einfachen Molekülen bestehen, glaube ich, daß sie eher Komplexe sind. J. L. VOGT erhielt dieses Resultat, indem er beobachtete Schmelzpunktsdepressionen von jenen Silikaten in die VAN'T HOFF'sche Formel

$$t = \frac{m}{M} \frac{0.0198 T^2}{q}$$

setzt und daraus das Molekulargewicht berechnet. Hier bedeuten m die Anzahl der Gramme gelösten Silikats in 100 g Lösungsmittel, M das gesuchte Molekulargewicht des Silikats, q die Schmelzwärme für 1 g des Lösungsmittels und t die beobachtete Schmelzpunktsdepression. Nach Versuchen, die ich und MICHAELA VUČNIK² geführt, ist aber für Silikatgemenge die praktische Anwendung dieser Formel überhaupt zweifelhaft, aber wenn das der Fall wäre, würden unsere Berechnungen auf höhere Molekularkomplexe jener Silikate wahrscheinlich machen. Es sind übrigens auch andere Momente, welche für Komplexität der Silikate sprechen.

Bei dem Übergange der Silikate vom flüssigen in festen Zustand dürfte aller Wahrscheinlichkeit nach Polymerisation stattfinden. Aus der Lage der Energiekurven kann man einen Schluß auf Polymerisationsvorgänge bei der Kristallisation ziehen, große Kristallisationswärme dürfte auf Polymerisation hinweisen, und tritt bei Silikaten ein; auch die große Unterkühlung deutet darauf hin, möglicherweise sind daher die festen Silikatmoleküle zum Teil sehr komplexe.³

J. VOGT ist der Ansicht, daß bei rascher Abkühlung unter gewöhnlichem Druck aus Silikatschmelzen Mineralien von einfacher Konstitution entstehen, während die der Tiefengesteine »mehr komplizierte Zusammensetzung zeigen«. Wichtig scheint mir hierbei die Bemerkung zu sein, daß aus rasch abgekühlten Schmelzen nur wenige, in ihrer Zusammensetzung meist einfache Silikate entstehen. Daß diese aber (Olivin, Diopsid, Melilith) die kleinste Molekularformel haben sollen, halte ich für unwahrscheinlich. Allerdings beobachtet man bei diesen Schmelzen fast nie Polymorphie, polymorphe Körper brauchen aber nicht polymer zu sein, wie J. VOGT meint. Viele Gründe sprechen dafür, daß die festen Silikate eher ein großes Molekül besitzen (vergl. p. 137).

Kapitel IV.

Polymorphie.

Das Auftreten einer Substanz in verschiedenen Kristallarten wird Polymorphie genannt.⁴ Die Eigenschaft der Körper, in mehreren Formenreihen aufzutreten wurde mit fortschreitender Untersuchung als eine weit verbreitete er-

¹ Es ist aber nicht gestattet, beispielsweise die Formel der Hornblende gegenüber der des Augits zu verdoppeln, es fehlen bei Silikaten vorläufig Anhaltspunkte für die einfache oder mehrfache Formel. — ² Zentralblatt f. Miner. 1904. — ³ Gerade Feldspathe und Diopsid zeigen große Kristallisationswärme. — ⁴ G. TSCHERMAK schlug vor, den Ausdruck polymorph auf die Substanz

kannt. Die polymorphen Körper wurden von O. LEHMANN in physikalisch-isomere und chemisch-isomere eingeteilt. Jetzt trennen wir besser letztere von den polymorphen gänzlich ab.

In früherer Zeit wurde ein Unterschied zwischen polymorphen und chemisch-isomeren bei Mineralien nicht gemacht, da eben die Unterscheidung beider nicht gut möglich war, später wurden polymorphe Körper in physikalisch-isomere und chemisch-isomere eingeteilt (O. LEHMANN). Heute bezeichnen wir letztere nicht mehr als polymorphe, sie sind prinzipiell von ersteren verschieden. K. SCHAFER unterschied mit W. OSTWALD die hylotropen Körper in chemisch-isomere und physikalisch-isomere; er faßt aber den Begriff physikalisch-isomer weiter als den polymorphen, da er dazu auch die Aggregatzustände rechnet. In neuerer Zeit ist die Tendenz vorwiegend, den Ausdruck »physikalisch-isomer« auszumerzen. In dieser Hinsicht sind zwar die Ansichten geteilt, doch überwiegt die, von der wir uns selbst absehen. R. WEGSCHEIDER² meint, daß zu der Klasse der physikalisch-isomeren nicht nur eigentliche polymorphe, sondern auch optisch-isomere gehören, also chemisch-identische und chemisch nicht-identische. Physikalische Isomerie kann natürlich nur im festen, nicht im flüssigen Zustande vorkommen, beim Schmelzen gibt es chemisch-isomere Arten neben physikalisch-isomeren. Auch W. OSTWALD hat sich gegen den Ausdruck physikalisch-isomer ausgesprochen. R. WEGSCHEIDER unterscheidet ferner die polymeren Körper von den polymorphen ab. Früher betrachteten die Mineralogen einen großen Teil der polymorphen Körper als polymer, da es aber schwer zu beweisen ist, ob bei Mineralien Polymerie auftritt, so wird sich die Abtrennung polymerer Mineralien von polymorphen Mineralien noch unmöglich erweisen, und wir sind daher vorläufig gezwungen, beide, trotz des prinzipiellen Gegensatzes, vorerst ungetrennt zu belassen. R. WEGSCHEIDER gibt auch eine Definition der polymorphen Körper als »feste Körper, welche in derselben Flüssigkeit zu einem Stoff vereinigt werden können«.

Der Unterschied zwischen Polymorphie und chemischer Isomerie liegt darin, daß die Abkömmlinge polymorpher Körper wie ihre Lösungen, Dämpfe, Zersetzungsprodukte gleich sind, daher Polymorphie nur bei festen Phasen auftreten kann. Die Unterscheidung der Polymorphie von Isomerie ist aber nicht immer leicht.

Da Dämpfe, Lösungen und Schmelzflüsse physikalisch isomerer Formen identisch sind, so muß in der Lösung oder dem Schmelzfluß resp. Dampf jede der festen Formen, jede der beiden Modifikationen fortwachsen können, falls jene Aggregatzustände unterkühlt resp. übersättigt sind. Daraus ergibt sich ein Kriterium³ welches darauf beruht, daß außer bei dem Umwandlungspunkt, bei jeder Temperatur von den beiden Formen die eine freiwillig in die andere übergehen kann, was sofort eintritt, wenn sie mit dieser in Berührung gebracht wird. Bei chemisch isomeren würden sich beide Formen gegen einander indifferent verhalten.

Allerdings kann die Fortwachsungsgeschwindigkeit einer Form im stark unterkühlten viskosen Schmelzfluß fast null werden, in der Nähe der Indifferenztemperatur ist die Umwandlungsgeschwindigkeit fast = 0.

R. WEGSCHEIDER⁴ hat die Unterschiede zwischen chemischer Isomerie und Polymorphie präzisiert, und nimmt auch als chemisch isomer solche Stoffe an, welche zwar durchwegs identische Abkömmlinge liefern, bei denen aber die Reaktionsgeschwindigkeit unter gleichen Bedingungen sehr verschieden ist. Nach ihm wären solche Körper, bei denen die in der Nähe des Schmelzpunktes stabilen

anzuwenden und das Verhältnis der Mineralien, welche dieselbe chemische Zusammensetzung besitzen, als Heteromorphie zu bezeichnen, demnach sind Calcit und Aragonit untereinander heteromorph. CaCO_3 ist dimorph.

¹ LIEBIGs Ann. Bd. 300, 205. — ² Wiener Akad. Sitz. Ber. 1901, II, p. 906. — ³ K. SCHAFER Die Arten der Isomerie, p. 26. — ⁴ Ber. d. Wiener Akad. Bd. 100, 1901, II, p. 906.

den niedrigeren Schmelzpunkt hat, auch zu den isomeren zu rechnen.

R. WEGSCHEIDER existiert keine scharfe Grenze zwischen Isomerie und Polymorphie, die Identität der Abkömmlinge wäre nach ihm kein Beweis gegen Vorliegen von Isomerie, man ist daher auf die Identität der Schmelzenlösungen angewiesen. Für Isomerie gibt es ein sicheres Kennzeichen, aber für Polymorphie.

G. BRUNI¹ macht auf den fundamentalen Unterschied zwischen polymorphen chemisch-isomeren, welche die Phasenlehre ergibt, aufmerksam; von zwei polymorphen Formen besitzt nur eine, von zwei chemisch-isomeren beide einen eigenen Schmelzpunkt. Bei Gemischen der ersteren können eutektische Punkte realisiert werden, wohl aber bei letzteren. Es wäre also das Kennzeichen polymorphen Körper, daß man immer nur den Schmelzpunkt der einen oder anderen Kristallart erhält, aber keinen intermediären.

Allotropie. Für die Isomerie der Elemente hat man einen eigenen Namen geschaffen: Allotropie. Es ist dies nicht notwendig, und auch schon früher als unzweckmäßig bezeichnet worden, z. B. von mir,² von K. SCHAUM und R. WEGSCHEIDER. Ich habe empfohlen, diesen Namen für die Beziehung Kristallzustandes zum amorphen Zustande zu benutzen, wie es auch O. LEHMANN³ tat. Übrigens schließt der Name Allotropie sowohl polymorphe als auch isomere Körper ein und ist daher unzweckmäßig.

Polymerie und Polymorphie. O. LEHMANN hielt (1887) die Ursache physikalischen Isomerie teils in der Polymerie, teils in der Metamerie liegend. Später hat er den Satz ausgesprochen: Zeigen zwei Körper verschiedene Kristallformen, so sind sie chemisch verschieden, sei es als atomistisch, sei es als molekulare Substanzen; dann gäbe es im Grunde genommen nur chemische Isomerie.⁴ Wir haben aber früher gesehen, daß beim Übergang vom flüssigen zum festen Zustand auch keine Änderung der Molekülgröße unbedingt notwendig ist.

Wenn nun polymere Körper im Mineralreiche sicher vorkommen,⁵ wir aber häufig kein Mittel haben, diese von den eigentlich polymorphen abzutrennen, ist andererseits die Entscheidung, ob chemische Isomerie vorliegt, doch leichter. In den neueren Forschungen ist zwar die Frage, ob letztere überhaupt im Mineralreiche vorkommt, nicht entschieden, aber es sind gewiß nur wenige Mineralien, bei denen man chemische Isomerie als wahrscheinlich erachtet.

Nach R. WEGSCHEIDER⁶ handelt es sich sicher um Isomerie und nicht um Polymorphie, wenn der Schmelzpunkt der in der Nähe des Schmelzpunktes labilen Form höher als der Schmelzpunkt der unter gleichen Umständen stabileren ist.

Es ist jedenfalls eine beachtenswerte Tatsache, daß polymorphe Substanzen unter Mineralkörpern sehr häufig sind, während chemisch-isomere doch jedenfalls, wenn sie überhaupt vorkommen, sehr selten sind; denn weder ist es sicher, daß die Verbindung Al_2SiO_5 chemisch isomer ist, noch ist dies, wie vermutet worden ist, bei FeS_2 der Fall, dessen Modifikationen, Pyrit und Markasit nach den Untersuchungen von H. N. STOCKES⁷ doch wahrscheinlich polymorph sind, da er die chemischen Unterschiede, die A. P. BROWN⁸ gefunden, nicht bestätigen konnte.

Polymorphie und Schmelzerscheinung haben eine große Analogie,

¹ Rendiconti Accad. Lincei, Rom 1902, 11, 386. ² Chemische Mineralogie 1890, 19.

³ Journ. of Phys. Chem. 1, 1897, 69. — ⁴ G. WYROUBOFF, Bull. soc. min. 1885, Bd. 8, 8, ist ähnlicher Ansicht. — ⁵ Zu diesen rechnet G. TSCHERMAK auch Calcit und Aragonit. — R. WEGSCHEIDER erweitert allerdings das Gebiet der Isomerie, indem er zu den isomeren auch diejenigen festen Formen rechnet, welche mit sehr verschiedener Reaktionsgeschwindigkeit denselben Abkömmlinge geben (l. c., 928), bei Annahme dieser Definition dürften auch bei Mineralien mehr isomere Körperanzunehmen sein. Nach F. M. JAEGER können zwischen Substitutionsisomeren ähnliche kristallographische Beziehungen bestehen, wie diejenigen, welche man bei heteromorphen Modifikationen einer polymorphen Substanz beobachtet (N. J. f. Min., 1903, 28). — ⁷ Bull. U. S. Geol. Survey N. 186. Washington 1901. — ⁸ Chemical News. 1895, 179.

es verläuft jedoch beim Übergang zweier polymorphen Arten der Umwandelungsprozeß oft viel langsamer als beim Schmelzen resp. bei der Erstarrung.

Der Übergang von einem Aggregatzustand in den anderen ist natürlich dem Übergang von einer Kristallklasse in die andere deswegen analoger, die Hauptursache in der verschiedenen Anordnung der Moleküle liegt; O. LEHMANN¹ geht noch weiter, indem er sowohl polymorphe Modifikationen als auch Aggregatzustände als chemisch verschiedene Körper auffaßt; er nahm aber noch Polymerie als Ursache der Polymorphie an. Dagegen bemerkt mir R. WEGSCHIEDER,² daß zwei derartige Körper allerdings verschiedenen Inhalt besitzen, daß dies aber auch bei Körpern, welche sich nur durch Temperatur unterscheiden, zutrifft.³

Einteilung polymorpher Körper.

O. LEHMANN⁴ teilte die polymorphen Körper in zwei Klassen: Enantiotrope und Monotrope ein; bei der ersten Kategorie (Schwefel) liegt reversible Umwandlung vor, bei der zweiten nur eine einseitige, nämlich metastabile Form in die stabile. Diese Einteilung hat viel Anklang gefunden.

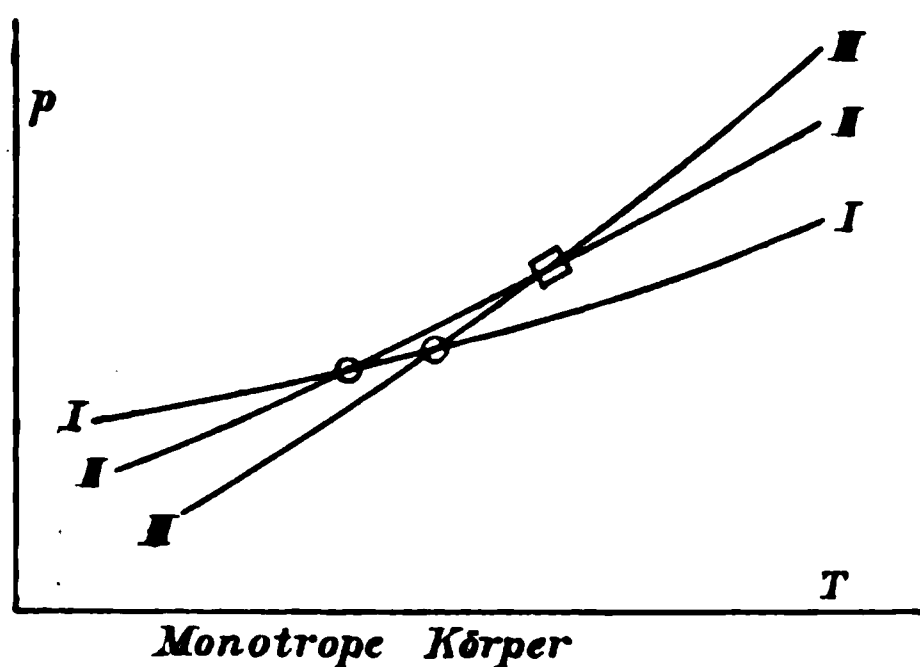


Fig. 3.

I Dampfdruckkurve der flüssigen Phase,
II, III Dampfdruckkurven der beiden festen Phasen,
□ Umwandlungspunkt,
○ Schmelzpunkte der festen Phasen.

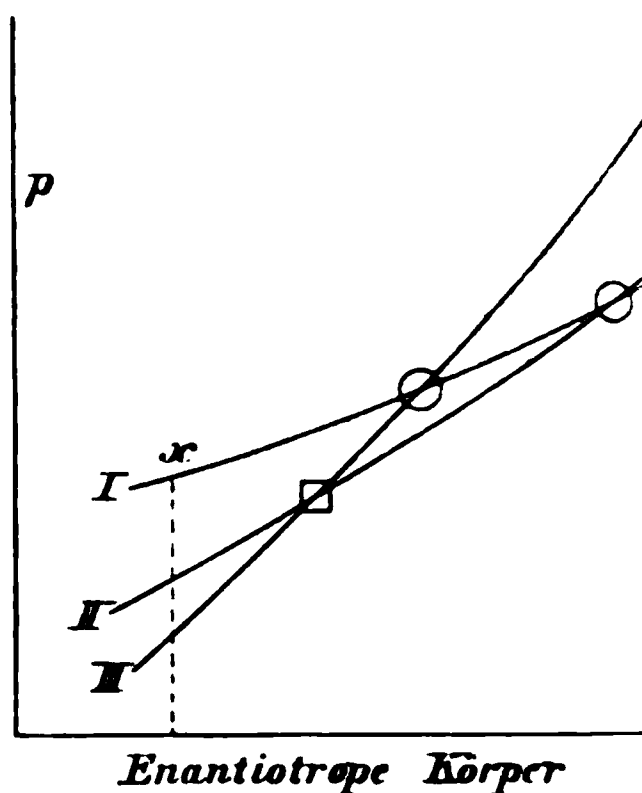


Fig. 4.

der Unterschied ist aber, wie W. OSTWALD⁵ gezeigt hat, darin gelegen, daß bei den monotropen der Umwandlungspunkt über dem Schmelzpunkt liegt, während er bei den enantiotropen unter ihm liegt; bei dem ersten entzieht er sich also der Beobachtung. Es wird das durch die Lage der Dampfdruckkurven illustriert, zwei polymorphe Modifikationen können im allgemeinen untereinander nicht im Gleichgewichte stehen, da der Dampf der Form mit größerem Sublimationsdruck zu demjenigen mit geringerem hinüberdeswegen würde und so eine Form auf Kosten der anderen wachsen würde; nur im Punkt der beiden Dampfdruckkurven findet Gleichgewicht statt.⁶ Daraus ergibt sich auch die Analogie polymorpher Körper mit Aggregatzuständen.

¹ l. c., p. 411. — ² l. c., p. 915. — ³ In seinem neuesten Werke verteidigt O. LEHMANN neuerdings seinen Standpunkt. — ⁴ Die Ansicht, daß der Unterschied dieser beiden in Polymerie resp. Metamerie begründet sei, erwies sich als nicht zutreffend. — ⁵ Lehmann, allgem. Chem. II, (2) 440, vergl. auch K. SCHAU, Arten d. Isomerie. Marburg 1897. — ⁶ W. OSTWALD, Theor. Chem. (4. Aufl.) 98.

Der Schnittpunkt zweier Dampfdruckkurven polymorpher Körper ist der **Umwandlungspunkt**; der Unterschied der enantiotropen und monotropen Körper **hängt** nur auf der gegenseitigen Lage der Schmelz- und Umwandlungspunkte. **Fig. 3** gilt für die monotropen Körper, **Fig. 4** für die enantiotropen.¹

Im allgemeinen verhalten sich weitaus die meisten Körper so, es könnte **aber** doch Körper geben (dazu gehören vielleicht Augit und Hornblende), bei **denen** der Umwandlungspunkt tiefer liegt und nicht wie es die Theorie erfordert; **andererseits** kann es solche geben, bei denen überhaupt keine Umwandlung **erfolgt**.²

W. OSTWALD hat auch auf die Möglichkeit der mehrfachen Durchkreuzung **von** Dampfdruckkurven verwiesen, weit unterhalb des Schmelzpunktes könnte dann **ein** Temperaturgebiet liegen, in welchem der amorphe Körper Beständigkeit hat.

Einteilung G. TAMMANNs. — G. TAMMANN³ erachtet die Einteilung **von** LEHMANNs für unzureichend, insbesondere mit Rücksicht auf das Verhalten **von** polymorpher Körper bei hohem Drucke. Es gibt auch Kristalle, die in ein und **demselben** Zustandsfelde so stabil sind, daß man sie ihrer Stabilität nach nicht **unterscheiden** kann, solche Kristalle sind bei höherer Temperatur enantiotrop, **bei** niedrigen Temperaturen befinden sie sich im Pseudogleichgewicht. Zur Ein- **teilung** polymorpher Körper zieht G. TAMMANN die Stabilität der Kristallarten **in** an, und unterscheidet 1) Kristalle, die in einem gewissen Zustandsfelde absolut **stabil** sind. 2) Kristalle, die kein Zustandsfeld absoluter Stabilität haben. **Bei** Kristalle, die in einem und demselben Zustandsfelde so stabil sind, daß man **ihre** der Stabilität nach nicht unterscheiden kann. Die letzteren können in **das** LEHMANNs Systematik nicht untergebracht werden.

Unterschiede polymorpher Modifikationen.

Wir kennen sowohl polymorphe Körper, welche verschiedenen Symmetrie- **stufen** haben, als auch solche, welche sich nur durch verschiedene Kristallreihe, **so** verschieden Achsenverhältnis, von einander unterscheiden. Es kann also die **Polymorphie** sich durch verschiedene Kristallklassen oder innerhalb derselben **durch** verschiedene Formenreihe äußern.

Weitere Unterschiede beziehen sich auf Dichte, Härte, optische Konstanten, **Farbe**, dann auf Verschiedenheit der Löslichkeit, der Lösungs- und Oxydations- **wärmen**, spezifischen Wärmen, Schmelzpunkte, Leitfähigkeit.⁴ Die Kristallisations- **geschwindigkeiten** sind verschieden.

Löslichkeit. — Die hylotropen Substanzen haben im Umwandlungspunkte **die** gleiche Löslichkeit, außerhalb derselben muß sie verschieden sein und die **beständigere** Form die kleinere Löslichkeit haben.⁵ Die Lösungslinie **eines** Stoffes, der eine polymorphe Umwandlung erleidet, muß bei der Umwand- **lungstemperatur** einen Knick haben. Das Verhältnis der Löslichkeit der beiden **Formen** ist von der Natur des Lösungsmittels unabhängig. VAN'T HOFF⁶ formu- **liert** dies in folgender Weise: Polymorphe Modifikationen haben ein konstantes, **dem** Quotienten der Maximaltensionen entsprechendes Löslichkeitsverhältnis, falls **es** sich um Lösungsmittel handelt, die so wenig aufnehmen, daß die Gesetze **der** verdünnten Lösungen anwendbar sind, er leitet es ab von der Beziehung

¹ Da diese Unterscheidung auch für Mineralogen wichtig, teile ich die in vielen Werken **reproduzierte** graphische Darstellung nochmals mit (nach W. OSTWALD, II, (2) 443). — ² H. W. BAK- **KER**-ROOZEBOOM, Heterogene Gleichgewichte I, p. 178. — ³ l. c., p. 101. — ⁴ Bezüglich des **Leitvermögens** wissen wir, daß polymorphe Verbindungen entsprechend ihrer Löslichkeit in dieser **Hinsicht** sehr verschieden sind, nach J. BEIJERINCK scheint in der Regel der bessere Leiter die bei **höherer** Temperatur entstandene oder stabile Modifikation einer monotropen Substanz zu sein. **Bei** enantiotropen Körpern besitzt die bei gewöhnlicher Temperatur labile Form anscheinend **nach** den geringsten Widerstand. (J. BEIJERINCK, N. J. f. Min. Beil. Bd. XI, 470.) — ⁵ W. OST- **WALD**, Allg. Chem. II (2) 860. — ⁶ J. H. VAN'T HOFF, Vorlesungen 2. Heft 130.

$$\frac{d \ln C}{dT} = \frac{Q}{2T^2}$$

worin bedeuten $\ln C$ den natürlichen Logarithmus der Löslichkeit, Q die Lösungswärme pro g-Molekül und T die absolute Temperatur. Es ergibt sich

$$\ln \frac{C_2}{C_1} = \int_T^P \frac{q}{2T^2} dT$$

wobei das zweite Glied unabhängig vom Lösungsmittel eine konstante Größe ist und worin $\frac{C_2}{C_1}$ das Verhältniß der Löslichkeiten der beiden polymorphen Modifikationen, P ihre Umwandlungstemperatur und q die Umwandlungswärme einer Form in die andere, d. h. den Unterschied ihrer Lösungswärmen bedeutet.

Beständigkeit der Kristallarten. — Nach W. OSTWALD¹ wird bei Übergang eines Zustandes in einen stabileren nicht der unter den vorhandenen Verhältnissen stabilste aufgesucht, sondern der nächstliegende. Die Reihenfolge der Beständigkeit der verschiedenen Formen eines Stoffes ist durch die Werte seiner freien Energie (d. i. das Arbeitsvermögen bei konstanter Temperatur) bestimmt, dergestalt, daß die Form mit der größten freien Energie die geringste Beständigkeit hat, und umgekehrt; die Reihenfolge der freien Energie läßt sich nun am einfachsten durch die Konzentration in einer zweiten Phase von veränderlicher Konzentration, also im Dampfe oder in einer Lösung, feststellen, daher hat die Form mit dem größten Dampfdruck oder der größten Löslichkeit die größte freie Energie.

Nach J. H. VAN'T HOFF² ist die in höherer Temperatur stabile Form diejenige mit größerer spezifischer Wärme und mit geringerer Dichte, dies ist auch bei den Umwandlungen der Elemente oder polymorphen Verbindungen zu beachten.

Kritischer Punkt bei polymorphen Formen. — Nach W. OSTWALD läßt sich bei Verfolgung der Temperatur-Druck-Kurve auch bei polymorphen Körpern das Auftreten eines kritischen Punktes erwarten, welcher jedoch über oder unter dem kritischen Schmelzpunkt gelegen sein kann. Bei Annäherung an jenen Punkt würden die spezifischen Volume beider einander näher kommen, die Kristallform und die Symmetrieverhältnisse aller Eigenschaften müßten übereinstimmen, aus weniger symmetrischen Arten würden symmetrische entstehen und die Umwandlungswärme müßte gleichzeitig Null werden.³ Danach würden alle Kristalle bei Annäherung an diesen Punkt isotrop werden.

Beziehungen zwischen Stabilität und Symmetrie der Kristalle. — Die Tatsache, daß von zwei heteromorphen Modifikationen eines Stoffes in der Natur die eine unter gewöhnlichen Druck- und Temperaturbedingungen die weit häufigere, also anscheinend stabilere ist, hat Vergleiche zwischen diesen stabileren Modifikationen und den weniger stabilen bezüglich der Kristallform angeregt. Man kann nun allerdings die Beobachtung machen, daß reguläre Kristallarten (z. B. bei FeS_2 , ZnS , As_2O_3 , Sb_2O_3 ,) und überhaupt solche von höherer Symmetrie stabiler sind, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur und Druck, auch ihre Dichte ist oft größer.

Nach R. PRENDEL⁴ zeigen bei dimorphen Modifikationen die mehr symmetrischen eine große Stabilität, was er aus der Häufigkeit des Vorkommens regulärer und überhaupt höher symmetrischer Kristalle gegenüber den weniger symmetrischen desselben Stoffes zu erklären versucht, er betont auch, daß der Dimorphismus im Mineralreiche am meisten unter denjenigen Arten verbreitet

¹ Z. f. phys. Ch. XXII, 1897, p. 307. — ² J. H. VAN'T HOFF, Festschrift L. BOLTZMANN, p. 239. — ³ Allg. Chem. II, 426. — ⁴ Vergl. jedoch damit die Reihenfolge J. BECKENKAMP's unter

ei denen eine Modifikation im tesseralen System kristallisiert, er bringt diesen Zusammenhang mit dem Gesetz von P. CURIE, das diejenigen Gestalten, die einer Kugel näher stehen, die stabileren seien. Doch läßt sich ein allgemeines Gesetz bezüglich Stabilität und Symmetrie nicht aufstellen.¹

Auch bezüglich des Zusammenhanges der Symmetrie einer Kristallart und Temperaturen ihres Stabilitätsfeldes wurden Vermutungen gemacht. Sehr steigt mit der Temperatur die Symmetrie des Körpers, z. B. bei den Salzen von Kalium, Ammonium, Thallium, bei Leucit und Boracit, in anderen Fällen, wie beim Schwefel, findet das umgekehrte statt.

In der Natur ist deutlich ein Streben nach höherer Symmetrie zu beobachten, zeigt sich dies nicht bloß in den pseudosymmetrischen Kristallen und auch nicht bloß in dem Bestreben vieler Kristalle durch polysynthetische Zwillingsbildung Komplexe von höherer Symmetrie nachzuahmen, sondern auch die Natur lehrt schon seit längerer Zeit, daß in vielen Fällen, wo mehrere isomere Verbindungen in einem gewissen Prozesse gleichzeitig entstehen können, öfters mehrsymmetrischen Moleküle bevorzugt erscheinen, und in größerer Menge vorkommen. (F. JAEGER.²)

Nach J. BECKENKAMP³ läßt sich bei polymorphen enantiotropen Umwandlungen eine Stufenfolge beobachten, derart, daß bei Temperaturerhöhung die höhere Stufe begünstigt wird. Die Reihenfolge ist: 1. rhombisch, 2. monoklin, 3. triklin, 4. tetragonal, 5. hexagonal, 6. regulär.

Enantiotrope Körper.

Charakteristisch für polymorphe Körper ist die Umwandlungsfähigkeit, die nur einseitig oder auch umkehrbar sein kann; durch geringe Temperaturänderung kann Umwandlung der einen Form in die andere stattfinden.

Nur bei enantiotropen Stoffen kann ein Gleichgewicht zwischen zwei festen Formen bestehen. Der Umwandlungspunkt⁴ ist der, bei welchem zwei feste Formen nebeneinander bestehen können, wie beim Schmelzpunkt die feste und flüssige Phase. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Umwandlung stattfindet, ist bei verschiedenen Stoffen sehr verschieden, sie ist im allgemeinen langsamer als beim Übergange vom festen in flüssigen Zustand. Manche Körper zeigen mehrere Kristallphasen, von denen einzelne zu einander enantiotrop, andere gegenseitig monotrop sind, wie dies bei Schwefel stattfindet.

Wärmeerscheinungen bei der Umwandlung.

Bei dem Druck von 1 Atmosphäre vollzieht sich der Übergang aus der bei niedrigerer Temperatur stabilen Form in die bei höherer stabile unter Wärmeabsorption, der umgekehrte Vorgang unter Wärmeentwicklung, in letzterem Fall tritt die neue Modifikation zumeist geringere spezifische Wärme und höheres spezifisches Gewicht. Ammoniumnitrat gibt bei dem Übergang vom regulären System in das rhomboëdrische bei 124° eine Wärmeentwicklung von 11,86 cal. pro kg, bei 82,5° wird es rhombisch unter Abgabe von 5,33 cal., bei 31° rhombisch unter Abgabe von 5,02 cal., nach M. BELLATI und R. ROMANESE,⁵ vergl. auch TAMMANN, l. c., p. 300.

Bei der gegenseitigen Umwandlung treten Volumänderungen auf, die keiner Regel folgen. Bei enantiotropen Körpern ist die eine oder die andere Art stabil je nachdem die Temperatur unter oder über der Umwandlungstemperatur liegt; über der Umwandlungstemperatur tritt Wärmebindung, unter

¹ Z. f. Krist. 1890, 480. — ² F. M. JAEGER, Z. f. Krist. 38, p. 592, 1903. — ³ Z. f. Krist. 36, 1902. — ⁴ Von einem Umwandlungspunkt kann man nach O. LEHMANN nur bei enantiotropen Körpern sprechen (flüssige Kristalle). — ⁵ Atti Istituto Veneto 6, 1051, 7, 1051.

derselben ist die Umwandlung mit Wärmeentbindung verbunden. Man kann aber die Umwandlungstemperatur in beiden Richtungen überschreiten und wie bei dem Schmelzen und Erstarren kann man Überkaltung, schwer Überhitzung herbeiführen, so gelingt es schwerer, rhombischen Schwefel zu überhitzen. (D. GERNER)

Falls mehr als zwei enantiotrope Formen vorkommen, kann es metastabile Umwandlungspunkte geben, obgleich sie bisher nicht beobachtet sind.¹

Methoden zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur zweier polymorphen Modifikationen.

BAKHUIS ROOZEBOOM² teilt die Methoden zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur in zweierlei Arten: Differenzmethoden und Identitätsmethoden. Unter ersterer Kategorie versteht er solche, die darauf abzielen, eine physikalische Eigenschaft diesseits und jenseits der Umwandlungstemperatur zu bestimmen und durch die plötzliche Änderung, welche diese bei der Umwandlung erfährt, den entsprechenden Punkt zu bestimmen.

Die zweite Art von Methoden geht davon aus, daß bei der Umwandlungstemperatur beide polymorphen Formen im Gleichgewicht sind, man wird diese Temperatur daran erkennen, daß das Umwandlungsbestreben der beiden Formen daselbst Null oder ihre Wirkung nach außen (Potential) gleich geworden ist.³

Die Methoden selbst sind die thermische, optische Methode, die Löslichkeitsmethode, die dilatometrische und die elektrische Methode. Bei Mineralien kommen vorwiegend nur die optische und die dilatometrische in Betracht, letztere ist bisher nur bei wenigen Mineralien in Anwendung gekommen. Die Löslichkeitsmethode ist nur in seltenen Fällen anwendbar, ebensowenig wie die thermische und auch die elektrische ist bisher nur in wenigen Fällen versucht worden, da die Mineralogen sich bisher nur mit der optischen Methode begnügt haben, immerhin würde vielleicht gerade die Anwendung der anderen Methoden mitunter von Nutzen sein.

Die thermische Methode gründet sich auf die Energiedifferenz beider Arten. M. L. FRANKENHEIM wendet die Verzögerung im Gange der Abkühlung zum Aufsuchen des Umwandlungspunktes auf. Die unter der Umwandlungstemperatur stabile Form geht in die andere unter Wärmeverbrauch und umgekehrt die Form, welche oberhalb der Umwandlungstemperatur stabil ist, in die zweite unter Wärmeentwicklung über. So fand W. HITTORF⁴ bei Cu_2S und Ag_2S bei Temperaturen von 105° und 175° Umwandlungen, die man auf optischem Wege nicht beobachtet. Die Umwandlung von KNO_3 , NH_4NO_3 haben auf diese Weise M. BELLATI und R. ROMANESE studiert.⁵

Bei Mineralien dürfte sie selten zur Anwendung gelangen.

Die dilatometrische Methode ist von LE CHATELIER⁶ bei den Modifikationen der Kieselsäure (SiO_2) angewandt worden, es wurde die lineare Volumenänderung gemessen, L. T. REICHER⁷ wendet das Dilatometer beim Schwefel, W. MEYERHOFFER⁸ bei Borazit an.

Optische Methode.

Von Mineralogen ist bisher vorherrschend diese angewandt worden, insbesondere seit O. LEHMANN⁹ durch sein Kristallisationsmikroskop sie zu einer genauen machte. Eine sehr praktische Vorrichtung rührt von W. SCHWARZ¹⁰ her. Durch die Anpassung eines elektrischen Ofens an das gewöhnliche von Mineral-

¹ ROOZEBOOM l. c., p. 156. — ² l. c., p. 112. — ³ ROOZEBOOM l. c. 121. — ⁴ Pogg. Ann. 84, 1851, 1. — ⁵ Atti Istituto Veneto 6, 1051, 7, 1051. — ⁶ C. R. 1889, 97. — ⁷ Z. f. Krist. 8, 1884, 593. — ⁸ Z. f. phys. Chem. XXIX, 664, 1899. — ⁹ Molekularphysik I, 149. — ¹⁰ Umkehrbare Verbindungen. Inaug. Dissert. Göttingen 1895.

gebrauchte Mikroskop habe ich¹ es ermöglicht, die Umwandlungstemperatur bei Temperaturen bis zu 1200° zu bestimmen (vergl. p. 130).

Bei der optischen Methode beobachtet man direkt die Umwandlung durch Änderung der Kristallform, durch die optischen Eigenschaften: Auslöschung, Doppelbrechung, mitunter sogar Änderung der Zirkularpolarisation, wie sie LÉVELIER² bei Quarz beobachtete. Auch in der Farbe, im Brechungsquotienten Unterschiede zu beobachten.

Es gibt eine Anzahl Substanzen, welche bei einer bestimmten Temperatur Umwandlung ihrer optischen Eigenschaften zeigen, ohne ihre Kristallform ändern, z. B. Borazit, Leucit, Leadhillit. Bei Abkühlung zeigen sie dann dieselben optische Erscheinungen, wie sie der ursprünglichen Form entsprechen. Diese gehören zu den enantiotropen.

Die elektrische Methode durch Bestimmung der Leitfähigkeit wurde zuerst von W. HITTORF³ bei Ag_2S und Cu_2S angewandt, wobei bei 175° resp. 105° eine scharfe Zunahme der Leitfähigkeit eintrat; durch M. BELLATI und G. LUSSANA wurde ein ähnliches bei den entsprechenden Seleniden gefunden.⁴ Eine andere Methode von E. COHEN⁵ dürfte für Mineralien wenig in Betracht kommen.

Die Löslichkeitsmethoden. Die Umwandlungstemperatur wird durch ein zugesetztes Lösungsmittel nicht geändert, da bei dieser Temperatur die Löslichkeiten beider Modifikationen gleich sind. Eine Anwendung dieser Methode bei Mineralien ist mir nicht bekannt.

Verhalten der monotropen Stoffe.

Bei diesen ist die eine Form immer stabil, die andere dagegen stets weniger stabil, es entsprechen also die monotropen Körper der ersten Klasse in G. TAMMANS Einteilung. Die weniger stabile Form hat den höchsten Dampfdruck, der Schmelzpunkt liegt niedriger als der der stabilen.

Von den beiden Formen hat die stabilere Form die kleinere Löslichkeit, die labilere Form zumeist größere Dichte, von letzterem gibt es Ausnahmen, da unterhalb der Umwandlungstemperatur die metastabile Phase die dichtere sein kann. Die labilere Form hat größere Schmelzwärme.⁶

Die früher erwähnte Regel W. OSTWALDS bezüglich der Lage der Schmelzpunkte und des Umwandlungspunktes stimmt auch mit der Umwandlungsgeschwindigkeit der metastabilen Form überein. Unterhalb einer gewissen Indifferenztemperatur verhalten sich beide Modifikationen gleichgültig gegeneinander, selbst bei inniger Berührung; erwärmt man über diese Temperatur, so schreitet die Umwandlung, falls beide Modifikationen im Kontakt sind, um so rascher weiter, je mehr man erhitzt; erhitzt man die beiden Modifikationen isoliert über die Indifferenztemperatur, so ist eine gewisse Überhitzung möglich,⁷ durch Ritzen oder Schüttern kann die Umwandlung eingeleitet werden.

Die Umwandlung der labilen Form in die stabile ist mit Wärmeentwicklung verbunden, weil sie eine Umwandlung unterhalb einer Umwandlungstemperatur ist; solche Fälle, wo Wärme frei wird, sind beobachtet. Die Geschwindigkeit der Umwandlung kann sehr verschieden sein, in der Nähe des Umwandlungspunktes ist sie sehr groß, bei tiefer Temperatur ist sie fast Null, aber auch bei mittlerer Temperatur kann dies eintreffen, z. B. bei Hexachlorketodihydrobenzol,⁸ bei welchem jahrelang die beiden monotropen Substanzen in Berührung stehen können, ohne daß Umwandlung eintritt, ähnliches dürfte auch bei Mineralien der Fall sein, z. B. bei CaCO_3 . Solche gehören wohl zu den Pseudogleichgewichten.

¹ Anz. d. K. Akad. Wien 1903, 17. Dez. — ² C. R. 1889, 97. — ³ Pogg. Ann. 84, 1, 51. — ⁴ Atti del Istituto veneto etc. 6, 189. — ⁵ Z. f. Elektrochemie 6, 1899, 85. — ⁶ H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM, l. c., p. 163. — ⁷ O. LEHMANN, l. c., p. 193. — ⁸ K. SCHAUUM, l. c., p. 219.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit polymorpher Körper wächst auch mit Unterkühlung, um später wieder abzunehmen.

Bei enantiotropen Stoffen bekommt man beim Abkühlen von Schmelze zumeist die bei höherer Temperatur stabile Form, bei monotropen kann zuerst eine Form mit niedrigerem Schmelzpunkte auftreten, dies hängt mit dem Kristallisationsvermögen und der Kristallisationsgeschwindigkeit zusammen, welche diese für die stabile Form sehr viel größer sind, wie für die weniger stabile, so wird letztere kaum auftreten. Bei geringerem Unterschied kann bei rascher Abkühlung aber letztere sich abscheiden, wenn die Umwandlungsgeschwindigkeit in Bezug auf die beständige Form genügend klein ist.¹

Der Satz W. OSTWALDS, daß beim Verlassen eines unbeständigen Zustandes ein Körper nicht den beständigsten, sondern den zunächst beständigen aufsucht, hat zwar nach H. W. ROOZEBOOM nicht allgemeine Gültigkeit, trifft aber doch in den meisten Fällen zu.

Nach R. SCHENCK² läßt sich auch bei monotropen Modifikationen der Umwandlungspunkt durch Benützung der Schmelzwärme und der auf Seite 19 erwähnten J. H. VAN'T HOFFschen Formel der Gefrierpunktsveränderung $\Delta = 0.02 \frac{T}{T^2}$ ermitteln, wenn die Schmelzpunkte nicht sehr weit von einander entfernt sind für beide Modifikationen, und wenn der Umwandlungspunkt in der Nähe des Schmelzpunktes liegt.

Pseudogleichgewicht. Die Umwandlungen polymorpher Körper treten wie wir gesehen haben, bei bestimmter Temperatur und bestimmten Drücken plötzlich ein. Auf Gleichgewichtskurven, die sich über ein sehr großes Temperaturintervall erstrecken, kann die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen mit geringerer Geschwindigkeit eintreten. Es geht die Gleichgewichtskurve allmählich in ein Zustandsfeld über, auf dem beide Phasen stabil erscheinen, die zwei Phasen sind auf dem Zustandsfeld der Pseudogleichgewichte als in langsame Umwandlung begriffen aufzufassen.

Einen solchen Fall beschreibt G. TAMMANN³ beim Phenol, die Umwandlungskurve der beiden Kristallarten ist bis gegen 30° eine Kurve reversiblen Gleichgewichts, bei niedrigeren Temperaturen spaltet sie sich in ein Bündel von Kurven; zwischen den Limitkurven ist ein Zustandsfeld, in welchem zwei Phasen in engster Berührung mit einander lange Zeit koexistenzfähig sind.

Nach H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM gibt es pseudomonotrope Körper die keinen Umwandlungspunkt in der Richtung höherer Temperaturen aufweisen.

Vielleicht gehören hierher polymorphe Arten, die sich gleichzeitig in einer Lösung bilden.⁴

Um nun bei polymorphen Kristallarten oder auch bei einem Körper, der in einer amorphen und in einer kristallisierten Phase vorkommt, zu entscheiden, ob ein ähnlicher Fall wie bei Phenol vorliegt, muß nach G. TAMMANN gezeigt werden, daß sich bei Erhöhung des Druckes die dichtere Phase bildet, und daß bei Erhöhung der Temperatur bei kleinen Drucken die dichtere Phase in die weniger dichte übergeht.

Auch in der Natur gibt es Stoffe, welche bei gewöhnlicher Temperatur in zwei Modifikationen vorkommen, und die mit einander in Berührung sein können ohne sich umzuwandeln; bei Erhitzung der dichteren Form geht sie in die weniger dichte über, ohne daß eine umgekehrte Umwandlung bei der Abkühlung eintreten konnte; das wären also pseudomonotrope Stoffe, zu diesen rechnen H. W. ROOZEBOOM Diamant und Graphit, vielleicht gehören hierher Calcit und Aragonit. J. H. VAN'T HOFF ist der Ansicht, daß bei solchen Körpern, bei denen

¹ H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM, l. c., p. 163. — ² Z. f. phys. Chemie XXXIII, 190 p. 445. — ³ l. c. p. 108. — ⁴ Z. f. Krist. 1904, 38, 501.

Umwandlungsgeschwindigkeit null ist, in ihrer Härte ein Grund dieses Ver-
s gelegen ist.

Einfluß des Druckes auf die Umwandlung polymorpher Körper.

Die Umwandlungstemperatur zweier polymorpher Körper ist vom Drucke
gig, je nachdem Volumenverminderung oder Vergrößerung stattfindet, wird
Umwandlungstemperatur fallen oder steigen. Bei gewöhnlicher Temperatur
alte W. SPRING durch Druckerhöhung monoklinen Schwefel in rhombischen um,
r Zustand bleibt dann auch bei der Rückkehr zu niedrigen Drucken bestehen.¹

Da der Unterschied monotroper und enantiotroper Körper von der Lage
Umwandlungspunktes zur Schmelzkurve abhängt und jener bei Druckänderung
hoben wird, so könnte ein Körper je nach dem Druck monotrop oder enantio-
sein. Der Einfluß des Druckes auf die Umwandlungstemperatur ist von dem
alten des Körpers abhängig, ob nämlich die Umwandlung mit einer Volumen-
inderung oder umgekehrt mit einer Vergrößerung des Volumen verbunden ist,
rsteren Fall würde die Umwandlungstemperatur sinken, im zweiten steigen;
haben also ganz dieselben Verhältnisse wie beim Schmelzen eines festen
ers. Man hat auch hier die Formel

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v T}{q}$$

wenden, wobei q die Umwandlungswärme und Δv die Volumenzunahme
der Umwandlung, T die Umwandlungstemperatur und p den Druck bedeuten.

Der Schwefel zeigt nach L. Th. REICHER² eine Erhöhung der Umwandlungs-
temperatur von rhombischen in monoklinen Schwefel von $0,05^{\circ}$ per Atmosphäre.
stimmt vollkommen überein mit der Formel

$$\frac{dT}{dp} = 24,25 \frac{T(\sigma - \tau)}{1000 q}$$

σ und τ sind die spezifischen Volumina des monoklinen und rhombischen
efels bei der Umwandlungstemperatur $T = 273 + 95,6^{\circ}$, $\sigma - \tau = 0,0126$ ccm,
t die bei der Umwandlung von 1 g Schwefel absorbierte Wärme im Kalorien
2,52 Kal.,³ daraus wird $\frac{dT}{dp} = 0,045^{\circ}$ (vergl. p. 32).

J. MOŁOSEWICZ⁴ will aber durch den Einfluß des Druckes, welchen in
em Glasofen die höheren Glasteile auf die unteren ausüben, Verschiedenheiten
der Mineralausscheidung bei dimorphen Varietäten, z. B. Wollastonit und hexa-
alem Kalksilikat erklären. Es ist aber kaum anzunehmen, daß ein so geringer
uck, der nicht einmal einer Atmosphäre gleichkommt, solche Unterschiede
vorbringen kann, wohl aber ist die Ausscheidungstemperatur maßgebend. Woll-
onit hat im Gemenge mit Fluorcalcium einen geringeren Schmelzpunkt als
ollastonit allein, ebenso scheidet sich aus einem Gemenge von kieselsaurem
tron und borsurem Calcium Wollastonit bei niedriger Temperatur aus.⁵ Der
uck ist hier einflußlos.

W. NERNST⁶ hat die Meinung ausgesprochen, daß unter dem ungeheuren
uck erkaltender Gesteine Modifikationen entstehen konnten, deren Darstellung
Laboratorium bisher nicht gelang, weil man die Bedingungen ihrer Bildung
ht herzustellen vermochte.

G. TAMMANN hat ebenfalls die im Innern der Erde vor sich gehenden Um-
dlungsvorgänge polymorpher Kristallarten im Auge, wenn er die bei der

¹ Vergl. H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM, l. c., p. 140. — ² Z. f. Krist. 8, 1884, 593. —
rgl. p. 32 die Bestimmungen G. TAMMANNs an Schwefel. — ⁴ Min. Mitt. 1899. — ⁵ HUSSAK,
-Ber. d. niederrh. Ges. Bonn 1887. — ⁶ Th. Ch. III. Aufl., p. 585.

Umwandlung eintretende Volumenänderung als Ursache von Erdbeben in Betracht zieht, hierzu ist aber zu bemerken, daß gerade bei Silikaten polymorphwandlungen nicht häufig sind, wenigstens bei jenen, welche die Hauptmasse der Gesteine bilden, eher dürfte an hylotrope Umwandlungen, wie beim Zerfall von Granats (siehe p. 158) oder bei der Bildung von Zoisit zu denken sein, bei Augit und Hornblende wäre polymorphe Umwandlung möglich. (Über etwaigen Einfluß der Bildung polymorpher Kristallarten bei der Abkühlung des Erdkörpers siehe Kap. XIV, p. 150).

Pseudosymmetrische Stoffe. — Außer den polymorphen Körpern, die sich durch Kristallform, Härte, Dichte, Löslichkeit, Schmelzpunkte etc. unterscheiden, kennen wir noch Körper, die nur kristallographische Unterschiede, sonst aber vollkommen ident sind, sie können nicht mit den polymorphen identifiziert werden; G. WYROUBOFF hat sie als pseudosymmetrische bezeichnet, kann sie auch geometrisch isomere nennen. Statt eines diskontinuierlichen Überganges, wie ihn die polymorphen Körper zeigen, tritt bei ihnen ein stetiger Übergang auf, der Unterschied bezieht sich aber nur auf die Kristallform; diese Körper sind aber auch schwer von den wirklich polymorphen zu unterscheiden, da auch solche bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften sich wenig unterscheiden können.¹ Zu den pseudosymmetrischen gehört auch der Kalifeldspat KAlSi_3O_8 . P. GROTH bezeichnet solche Körper als polysymmetrische (s. Nachtrag).

Eine solche merkwürdige Art polymorpher Körper beschreibt B. GOSSNER bei den Sulfaten: $\text{HTl}_3(\text{SO}_4)_2$ und $\text{HK}_3(\text{SO}_4)_2$ sowie $\text{H}(\text{NH}_4)_3(\text{SO}_4)_2$, welche einander isodimorphe sind. Sie zeigen sich in zwei Kristallarten, monoklin bei Zimmertemperatur, trigonal bei erhöhter Temperatur. Der Verlauf der Umwandlung zeigt jedoch einen stetigen Übergang; bei dem Ammoniaksalz beginnt die Zwillingbildung bei 50° und schreitet mit der Temperatur langsam weiter, der Grad der Verzwillingung ändert sich mit der Temperatur. Diese Körper sind polymorphen, sondern pseudosymmetrische. Die Umlagerung kann durch Temperatur- oder Druckänderung bewirkt werden.

Optisch-Isomere. Viele Körper zeigen nur in Lösung Unterschiede bezüglich der Zirkularpolarisation; was die eigentlich optisch isomeren anbelangt, die sich nur in ihren Lösungen durch den Sinn der Drehung unterscheiden, liegt deren Untersuchung außerhalb unseres Gebietes.

Zu den optisch isomeren rechnet jedoch F. WALLÉRANT² solche Minerale, welche keine Unterschiede der geometrischen Symmetrie zeigen, aber bei der Zirkularpolarisation sich unterscheiden, dies wären also rechts drehende und links drehende, (auch Zinnober). Weiter rechnet er dazu Orthoklin, pseudosymmetrischen und normalsymmetrischen Axen.

Einfluß der Lösungsgenossen auf die Entstehung polymorpher Formen

Die Bedingungen, welche die eine oder andere Kristallart erzeugen können, sind meist in der Temperatur zu suchen, doch gibt es auch andere Einflüsse, wie die Beschaffenheit des Mediums, aus dem sie in wässrigen Lösungen kristallisieren, was auch, obwohl seltener, für Schmelzen gelten kann. Insbesondere hat man in wässrigen Lösungen in den Lösungsgenossen einen Einfluß gefunden, der die bei Calciumkarbonat zuerst durch G. ROSE konstatiert wurde (vergl. Kapitel I über den Einfluß der Lösungsgenossen). Auch das Lösungsmittel, ebenso die Konzentration selbst, kann den Untersuchungen von W. MUTHMANN³ zufolge einen Einfluß sein.

¹ B. GOSSNER, Z. f. Krist., 37, 1903; vergl. Nachtrag. — ² Bull. soc. min., 21, p. 188. — ³ Z. f. Kryst. 1890, 17; vergl. auch A. ARZRUNI, l. c., p. 64.

Beispiele aus dem Mineralreich.

Schwefel.

Schwefel kommt in der Natur nur in zwei Formen vor, der stabilen rhombischen mit größerer Dichte 2,07 und der labilen monoklinen (Dichte 1,98), aber nur ganz ausnahmsweise beobachtet worden, sie ist die löslichere. Die übrigen Schwefelmodifikationen kommen in der Natur nicht vor, ihre Zahl ist groß zu sein. R. BRAUNS erwähnt deren noch 8, wovon 6 kristallisierte. Die Verhältnisse bei monoklinen und rhombischen Schwefel wurden von R. BRAUNS, D. GERNEZ, P. DUHEM u. a. genau studiert.¹ Über die Umwandlungsgeschwindigkeit vergl. die Arbeiten von D. GERNEZ.

Rhombischer Schwefel kann sich in der Natur sowohl aus Lösungen als auch aus der Schmelze bilden. Der Umwandlungspunkt liegt bei Umwandlung des monoklinen in rhombischen Schwefel bei $95,6^{\circ}\text{C}$, kann beschleunigt werden.

Monokliner Schwefel geht allmählich spontan in rhombischen über, unter Umwandlung des monoklinen in rhombischen Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur in rhombischen über.

R. BRAUNS² hat neue Beobachtungen am Schwefel angestellt und unterscheidet

Modifikationen: 1) rhombischer octaëdrischer, 2) monokliner prismatischer, 3) konchoidaliger, 4) radialfaseriger monokliner nacré, D. GERNEZ), 5) radialfaseriger rhombischer, 6) trichitischer, 7) in sechseckigen Tafelchen (M. N.), 8) rhomboëdrischer (R. ENGEL).

Dazu kommen noch zwei amorphe Modifikationen, dann noch die durch ihre verschiedenen Gleichgewichte auftretenden Arten des Schwefeldampfes. Von den aus der Schmelze kristallisierenden sechs Modifikationen sind die ersten beiden enantiotrop, die vier übrigen mit diesen beiden und z. T. mit einander monotrop.

Die Haltbarkeit oder Umwandlungsdauer einer der unbeständigen Schwefelmodifikationen, besonders der rhombischen und vierten, hängt davon ab, ob der Schwefel mäßig oder stark über den Umwandlungspunkt erhitzt ist, und ob er schnell oder langsam gekühlt war. Die Umwandlungsgeschwindigkeit hängt nach D. GERNEZ nicht nur von der Überkaltung, sondern auch von der Temperatur ab, zu welcher er erhitzt war, oder wie R. BRAUNS von dem Zustand des flüssigen Schwefels ab. Die Erstarrungstemperatur hängt von derselben gleichfalls von der Temperatur, zu der der Schwefel erhitzt wurde, von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab.³

Mineralogen interessieren aber nur zwei Kristallarten des Schwefels, rhombische und der monokline, von diesen ist aber nur der erstere in der Natur verbreitet, der letztere ist sehr selten und er geht spontan in den rhombischen über. Beiliegende graphische Darstellung (Fig. 5) zeigt nach H. W. ROOZEBOOM die Verhältnisse für rhombischen, monoklinen, flüssigen und dampfförmigen Schwefel. O_1 ist ein Tripelpunkt für monoklinen, flüssigen, gasförmigen Schwefel, O_2 solcher für rhombischen, monoklinen und gasförmigen, im Punkte O_4

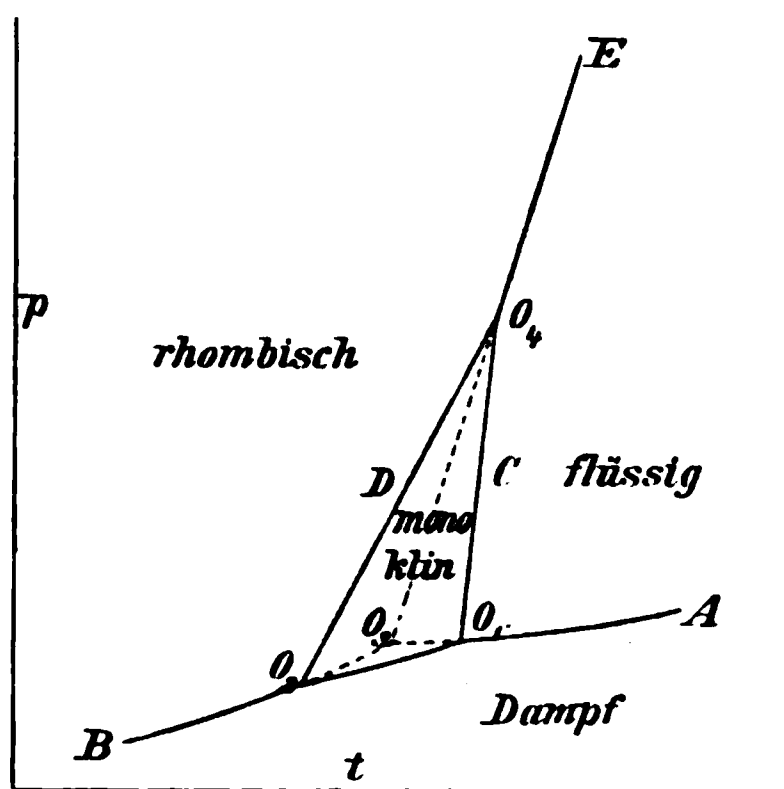


Fig. 5.

Mineralogen interessieren aber nur zwei Kristallarten des Schwefels, rhombische und der monokline, von diesen ist aber nur der erstere in der Natur verbreitet, der letztere ist sehr selten und er geht spontan in den rhombischen über. Beiliegende graphische Darstellung (Fig. 5) zeigt nach H. W. ROOZEBOOM die Verhältnisse für rhombischen, monoklinen, flüssigen und dampfförmigen Schwefel.

O_1 ist ein Tripelpunkt für monoklinen, flüssigen, gasförmigen Schwefel, O_2 solcher für rhombischen, monoklinen und gasförmigen, im Punkte O_4

Die Literatur findet sich bei R. BRAUNS, N. J. f. Miner. Beilageband XIII, 1900, besonders bei W. OSTWALD, Lehrbuch II, (2) p. 449, in welchem sich eine ausführliche Darstellung der Verhältnisse beim Schwefel findet. — ² N. J. f. Min. Beilageband XIII, 39. — ³ W. OSTWALD Lehrbuch II, (2) p. 466.

treten rhombischer, monokliner und flüssiger zusammen, O_4 liegt nach G MANN¹ bei 151° und 1320 kg. (Näheres siehe bei H. W. ROOZEBOOM.²)

A. FINDLAY³ gibt für Schwefel folgende Übersicht der vom Standpunkt Phasenlehre möglichen Systeme:

Bivariantes System. Eine Komponente in einer Phase.

a) Rhombischer, b) monokliner, c) dampfförmiger, d) flüssiger Schwefel.

Univariantes System. Eine Komponente in zwei Phasen.

- a) Rhombischer Schwefel und Dampf;
- b) monokliner Schwefel und Dampf;
- c) rhombischer Schwefel und Flüssigkeit;
- d) monokliner Schwefel und Flüssigkeit;
- e) rhombischer und monokliner Schwefel;
- f) Flüssigkeit und Dampf.

Nonvariantes System. Eine Komponente in drei Phasen.

- a) Rhombischer, monokliner und dampfförmiger Schwefel;
- b) rhombischer, flüssiger und dampfförmiger Schwefel;
- c) monokliner, flüssiger und dampfförmiger Schwefel;
- d) rhombischer, monokliner und flüssiger Schwefel.

Das Zustandsdiagramm des Schwefels wurde von G. TAMMANN bis zu Dr. von 2325 kg bestimmt. Die Schmelzwärme des monoklinen Schwefels beträgt 12,5 g-cal., die des rhombischen 15,2 g-cal.

Die Resultate der Arbeit TAMMANNs gibt Fig. 6; (1·2) ist die Umwandlungskurve des rhombischen in monoklinen Schwefel, (0·2) die Schmelzkurve des monoklinen, (0·1) die des rhombischen Schwefels.⁴ Die Koordinaten der Umwandlungskurve sind:

$$p = 26,87 (t - 95,4) - 0,042 (t - 95,4)^2$$

$$t = 95,4 + 0,03725 p + 0,00000 213 p^2.$$

Für Δv findet er 0,01895. $q = 2,678$ g-Cal.

Von amorphem Schwefel haben wir vor allem den in Schwefelkohlenstoff löslichen und den darin unlöslichen zu unterscheiden; alle amorphen Schwefelarten sind unterhalb des Schmelzpunktes unbeständig.

Nach D. PEKAR⁵ ist sowohl der in CS_2 als auch in Schwefelchlorür gelöste Schwefel aus 6 oder noch mehr Atomen, wahrscheinlich 8 zusammengesetzt. W. R. ORNDORFF u. G. L. TELLER bezeichnen den letzteren als zweiatomig (Z. f. phys. Chem. XXXIX, 452, 1902). Nach K. SCHROEDER ist der amorphe Schwefel als chemisch isomer mit dem kristallisierten zu betrachten, es ist unterkühlter Schwefel, mit der Umwandlung in amorphen dürfte Dissoziation verbunden sein, dies für den Schwefeldampf bei steigender Temperatur angenommen wird. S_8 wandelt sich in S_2 um (LIEBIGs Ann. 308, 118).

Nach AL. SMITH und W. HOLMES⁶ würde dem absolut reinen Schwefel die Fähigkeit, amorphen Schwefel zu bilden, abgehen.

Kohlenstoff.

Es gibt zwei kristallisierte Modifikationen, regulären Diamant und hexagonalen (vielleicht monoklinen) Graphit. Eine dritte Art wurde von W. LUZIG Graphit genannt, doch wäre der Graphitit nach E. WEINSCHENK⁸ nur eine dichte Variante des Graphits.⁹

¹ Kristallisieren und Schmelzen. — ² l. c., p. 183. — ³ Vergl. Handbuch der angewandten physikal. Chemie: A. FINDLAY, Phasenregel u. ihre Anwendungen, 1905, Leipzig bei G. B. Parke. — ⁴ Die Details siehe bei G. TAMMANN; l. c., p. 273. — ⁵ Z. f. phys. Chem. XXXIX, p. 452, LIEBIGs Ann. 308, 118. — ⁶ Berl. Ber. 35, 1902, 2992. — ⁷ Berl. Ber. 24, 1891, 4055, 25, — ⁸ Z. f. Krist. 28, 1897. — ⁹ Nach JACZEWSKY ist Graphitit leichter verbrennlich als Graphit (Explor. géol. et min. du chem. de fer. de Sibérie. 1899, 11; Z. f. Krist. 38, 197).

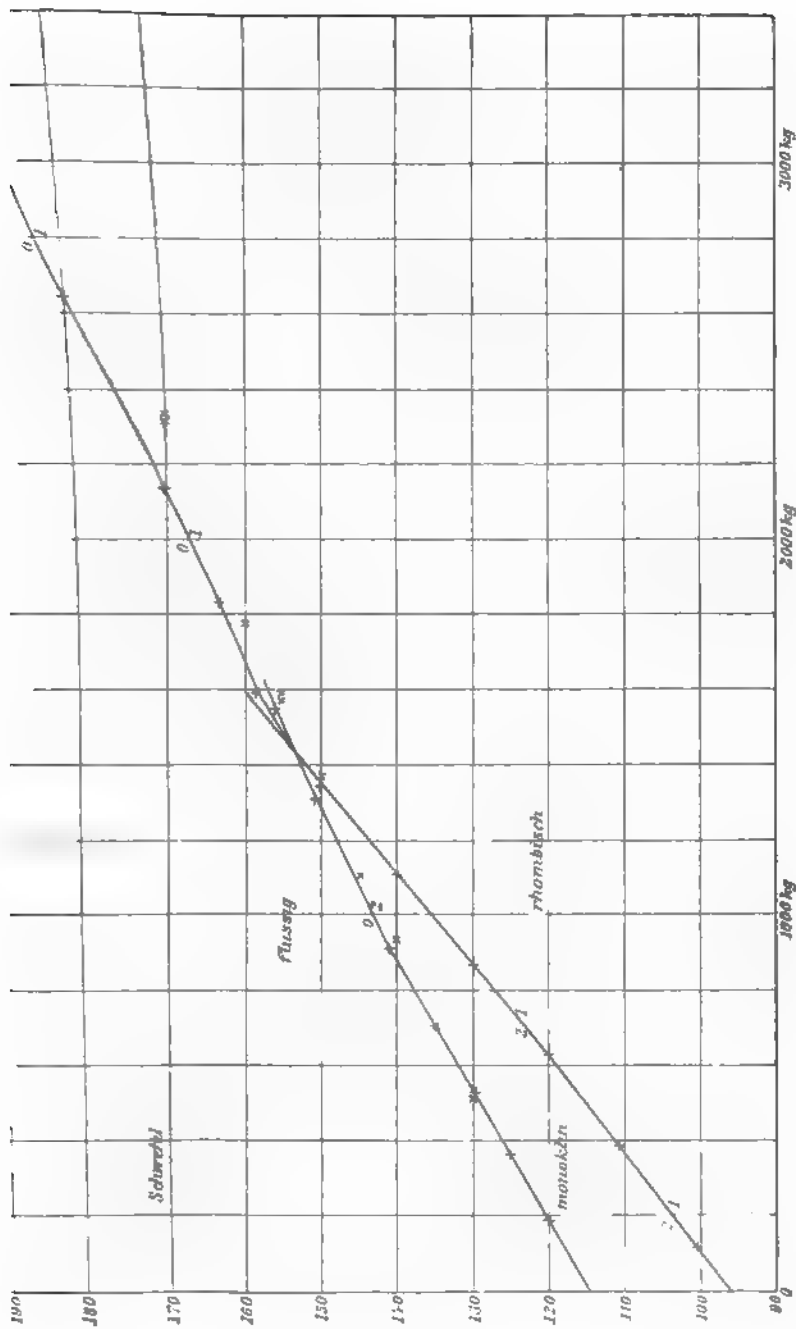


Fig. 6. Schmelzdruckkurve des Schwefels (nach G. TAMMANN).

W. J. SOLLAS¹ findet für Diamant und Graphit folgende Unterschiede:

	Diamant	Graphit
Atomgewicht	12	12
Spez. Gewicht	3.51	2.28
Atom-Volumen	3.42	5.25
Volumen eines Atoms	<u>3.42</u>	
	1.35	
Durchmesser eines Atoms	1.693	

Die spezifischen Wärmen sind:

Graphit bei -50°	0,114	Diamant bei -50°	0,0635
„ „ 1000°	0,467	„ „ 1000°	0,459

Die Verbrennungstemperaturen in Sauerstoff sind nach H. MOISSAN²: Diamant zwischen $820-850^{\circ}$, bei Graphit trat Verbrennung bei 570° ein, bei einem solchen, welcher aus Diamant durch Erhitzen unter Luftabschluß erhalten worden war, erfolgte das Aufglühen bei 690° . Amorphe Kohle oxydierte sich bei 230° , bei 345° erglühte sie.

BAKHUIS-ROOZEBOOM³ und G. TAMMANN neigen der Ansicht zu, daß Graphit und Diamant pseudomonotrop sind. Diamant geht nach H. MOISSAN bei 3000° (wahrscheinlich ist diese Temperaturangabe zu hoch gegriffen) in Graphit über. Jedenfalls geht schon aus älteren Versuchen hervor, daß der Graphit bei hohen Temperaturen die stabile Form ist. Aus Eisen kristallisiert nach H. MOISSAN bei schneller Abkühlung Diamant, bei langsamer Graphit, bei 1000° ist Graphit noch der stabilere Zustand. Das Volumen des Graphits beträgt bei 20° : 0,45 ccm pro 1 g und das des Diamants 0,28 ccm. Bei 18° ist die Verbrennungswärme zu CO_2 für ein Grammatom

Diamant 94,310 Cal.

Graphit 94,810 Cal.

Die Umwandlung von ein Grammatom Diamant in Graphit absorbiert also 0,5 Cal. Nach M. BERTHELOT ist demnach die Umwandlungswärme 0,42 Cal. pro 1 g. Diamant wandelt sich niemals außer bei hohen Temperaturen in Graphit um.

Nach H. MOISSAN würde der Kohlenstoff bei genügend hohem Druck als regulärer Diamant kristallisieren, bei niederem aber, im hexagonalen System als Graphit; dies scheint nach den späteren Forschungen aber insofern mehr anfechtbar, als auch ohne hohen Druck Diamant entstehen kann, da R. v. HASSLINGER⁴ Diamanten bei circa 1300° bei gewöhnlichem Druck neben Graphit erhielt, ebenso erhielt schon früher J. FRIEDLÄNDER aus einer Schmelze von Kohlenstoff und Olivinfels Diamanten. Der Olivinfels ist ein Lösungsmittel für

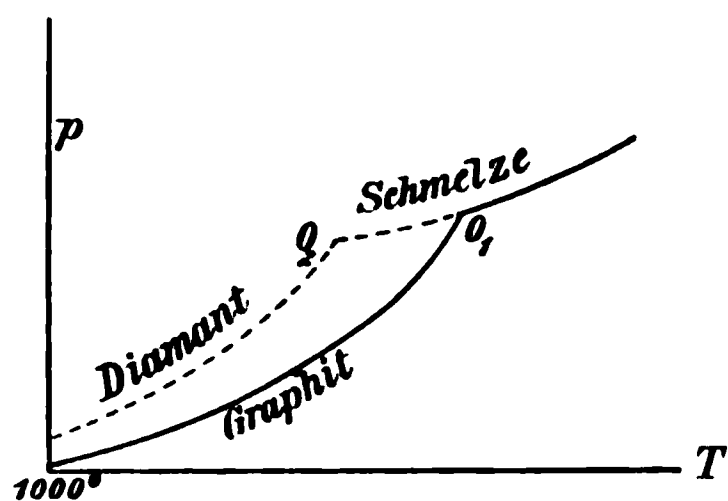


Fig. 7.

Kohlenstoff und erniedrigt den Schmelzpunkt auf circa 1300° , die Kristallisationstemperatur des Diamantes dürfte bei circa 1200° liegen. Da aber daneben auch Graphit entsteht, so ist es ungewiß, welches die stabile Form bei jener Temperatur ist; da die beiden nicht in einander übergehen oder wenigstens die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr klein ist, so dürfte die Indifferenztemperatur nicht viel unter 1200° liegen. H. W. ROOZEBOOM gibt dafür die Darstellung Fig. 7.

¹ Proc. Roy. Soc. 1900, **67**, 493; Z. f. Krist. **36**, p. 82. — ² C. R. 1902, **135**, 921. — ³ H. W. ROOZEBOOM, Heterogene Gleichgewichte, p. 179. — ⁴ Wiener Akad. Sitz.-Ber. 1903, 588.

Nach dieser Auffassung müßte Diamant den niedrigeren Schmelzpunkt haben, der unter hohem Druck realisierbar wäre. Die frühere Ansicht, daß Diamant nur unter hohem Druck sich bilden kann, halte ich für unrichtig.

ALBERT LUDWIG¹ meint, daß bei Rotglut oder unter starkem Gasdruck 3100 Atm. aus Kohle sich Diamant bildet, entweder bei Rotglut in Gegenwart von Eisen oder ohne dieses erst bei der Schmelztemperatur des amorphen Kohlenstoffes. Schmelzflüssige Kohle ist nichtleitend, »daher Diamant«. Es ist aber noch zu beweisen, daß hier wirklicher Diamant vorlag.

Borazit.

F. MALLARD und LE CHATELIER² bestimmten für den Borazit, der bei niedrigerer Temperatur regulär, bei gewöhnlicher rhombisch ist, den Umwandlungspunkt mit 265° , die Umwandlungswärme zu 4,7 cal pro 1 g, K. KROEGER³ bestimmte zu 2,0 cal. Bei 180° resp. nach letzterer Beobachtung bei 190° würde die Umwandlungswärme durch den Nullwert gehen.

W. MEYERHOFFER⁴ hat mittelst der dilatometrischen Methode konstatiert, daß die Umwandlung bei steigender Temperatur unter Zusammenziehung vor sich geht. Bei eisenhaltigem Borazit ist nach F. RINNE der Umwandlungspunkt etwas höher.

Kieselsäureanhydrid.

Wir kennen tetartoedrisch-trapezoedrischen Quarz (spez. Gw. = 2,6), rhombischen Tridymit (spez. Gw. = 2,28), Christobalit, quadratisch.

Quarz ist bei niedrigeren Temperaturen stabil, Schmelzpunkt ca. 1600° , man hat beobachtet, daß in Silikatschmelzen über 900° sich kein Quarz auszuscheiden, ebensowenig wie aus seiner eigenen Schmelze.

Tridymit ist bei hohen Temperaturen stabil und hat die geringere Dichte. Schmelzpunkt unbekannt. Quarz wandelt sich bei hoher Temperatur in Tridymit um, das Umgekehrte findet nicht statt.

Vom Tridymit wissen wir, daß er rhombisch ist, aber bei 130° hexagonal wird, ob hier wirklich eine weitere Dimorphie vorliegt oder ob es sich nur um optische Anomalien handelt, ist unsicher, wahrscheinlich liegen mehrere polymorphe Formen vor. Über Beziehungen der Kristallform von Quarz und Tridymit siehe J. BECKENKAMP, Z. f. Krist. 1901, 34.

Christobalit. Der quadratische Christobalit wird bei höherer Temperatur in rhombisch regulär. Beziehungen zu Tridymit und Quarz sind nicht bekannt.

Zinnoxid.

SnO_2 kommt außer in der mit Rutil isomorphen quadratischen Form, welche die häufigere ist, wahrscheinlich auch in einer dem Anatas ähnlichen und einer dem Brookit ähnlichen vor. Nach MICHEL-LÉVY und BOURGEOIS⁵ kann man beim Schmelzfluß eine hexagonale Form erhalten.

Titansäureanhydrid.

Wir kennen drei Modifikationen von Titansäureanhydrid TiO_2 : Rutil, Anatas und Brookit; erstere beide tetragonal, letzterer rhombisch. Das Achsenverhältnis ist für den ersten $a:c = 1:1,06442$, bei dem zweiten $a:c = 1:1,7771$, die spezifischen Gewichte der drei Modifikationen sind 4,25, 3,9, 4. Die Kristallarten scheinen monotrop zu sein. Anatas geglüht wird zu Brookit umgewandelt, beide bei sehr hoher Temperatur zu Rutil. Die Umwandlungstemperaturen sind nicht genau bekannt. Bei sehr hohen Temperaturen ist nur Rutil

¹ Chemiker-Zeitung 1903, 25, 1979. — ² Bull. soc. min. VI, 122. — ³ Göttinger Nachrichten 1892, p. 122. — ⁴ Z. f. phys. Ch. XXIX, 661. — ⁵ C. R. 94, 1892, 1365.

stabil,¹ durch Abkühlen wird er nicht in eine andere Kristallart umgewandelt, er ist also die stabilste Form, da er auch in der Natur am häufigsten vorkommt.

Nach P. HAUTEFEUILLE bilden sich Rutil, Brookit, Anatas in dieser Reihenfolge bei abnehmender Temperatur. A. DAMOUR konstatierte eine Erhöhung des Volumengewichtes von Anatas durch Glühen. A. SCHRAUF erhielt keinen Umwandlungspunkt bei Glühen des Anatas bis zur Rotglut. Bei höherem Druck dürfte Rutil bei niedrigeren Temperaturen stabil sein; vielleicht ist das Verhältnis ein ähnliches wie zwischen Aragonit und Calcit.

Kieselsaure Thonerde Al_2SiO_5 .

Al_2SiO_5 ist trimorph, kommt in zwei rhombischen Formen, Andalusit, Härte $7\frac{1}{2}$, spez. Gew. 3,15 und Sillimanit, Härte $6\frac{1}{2}$, spez. Gew. 3,25, sowie in einer triklinen Form Cyanit, Härte 5—7, spez. Gew. 3,6, vor. P. GROTH vertritt die Ansicht, daß Andalusit und Cyanit chemisch isomer seien, er schreibt die Formel des letzteren $(\text{AlO})_2\text{SiO}_3$, die der ersteren $(\text{Al} \cdot \text{OAl})_2\text{SiO}_4$, das eine Metasilikat, das andere ein Orthosilikat, er begründet dies mit der Tatsache, daß Andalusit leicht zersetzbar sei gegenüber dem Cyanit. P. GROTH vertritt die Bekräftigung seiner Annahme auf die leichte Zersetzbarkeit des Andalusit-Glimmer durch Austausch des AlO mehrerer Andalusitmoleküle teils durch H.

Hierbei ist aber zu bemerken, daß Umwandlungen des Andalusits in Sillimanit in der Natur vorkommen, vom Sillimanit ist dies nicht bekannt. Cyanit hat einen höheren Schmelzpunkt als Andalusit, Sillimanit wohl den höchsten. Sillimanit wäre demnach bei hohen Temperaturen die stabilste Modifikation, dann Andalusit, Cyanit. Sowohl Andalusit als auch Cyanit werden bei 1320—1380° W. VERNADSKY³ in Sillimanit umgewandelt, und zwar unter Wärmeentwicklung. Die Umwandlung erfolgt unter dem Schmelzpunkt, demnach wäre der Sillimanit bei hoher Temperatur stabile Form.

Nach F. DREYER⁴ wird Cyanit bei Aufschließen mit Natronhydrat langsamer zersetzt als Sillimanit.⁵

Das Verhältnis von Andalusit und Cyanit gegen verschiedene Alkalien, Natronhydratlösung, 10%ige Flußsäure, schmelzendes Kalihydrat, Chlorsäuregas, Chlor habe ich⁶ versucht und dabei gefunden, daß die Differenzen zwischen den Körpern ganz geringfügig sind, so daß die Ansicht, es lägen chemisch-isomere Substanzen vor, dadurch unwahrscheinlich wird.⁶

Ähnliches ergab sich bei verschiedenen anderen polymorphen Substanzen mit Ausnahme von Orthoklas und Mikroklin, hier dürfte aber wahrscheinlich die Ursache in den Strukturunterschieden beider liegen. (Polysymmetrie).

Eine Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten hat allerdings nicht ergeben, da aber die Versuche so ziemlich gleiche Zeit dauerten, so dürfte in dieser Hinsicht kein sehr grosser Unterschied vorliegen.

Arsenige Säure As_2O_3 . Wir kennen zwei Formen, die stabile orthorhombische und die monokline Modifikation.⁷ Bei hoher Temperatur ist letztere die stabile, bei niedriger die erste. Die bei niedriger Temperatur stabile Modifikation hat die kleinere Dichte und die höhere Symmetrie. Aus reinen Lösungen lassen sich Kristalle der monoklinen Modifikation nur bei hoher Temperatur abtrennen, essigsaures Kali enthaltenden auch schon bei niedriger, dies zeigt den Einfluß der Lösungsgenossen.⁸

¹ A. DAUBRÉE, C. R. 62, p. 118, BRUNO DOSS, N. J. f. Min. 1894 II, 156. — ² Übersicht der Mineralien 1898. — ³ Bull. soc. min. XIII, 257. — ⁴ G. TAMMANN, p. 10. — ⁵ Nach Abschluß dieses Kapitels kam ich zur Kenntnis einer Arbeit von E. H. B. über welche im Nachtrage berichtet wird. — ⁶ N. J. f. Min. 1896, II, 266. — ⁷ C. R. 58, 1209. — ⁸ Über Lichterscheinungen bei der Bildung von Kristallen aus Säure siehe O. LEHMANN. Molekul. Physik, I, 219.

Ähnliches tritt bei Sb_2O_3 ein, bei hoher Temperatur bilden sich rhombische, bei niedriger reguläre. Bei langsamer Kristallisation aus heißen Lösungen bilden sich rhombische Kristalle, welche sich spontan in oktaedrische umwandeln.

Polymorphie des Calciumkarbonates.

Möglicherweise gehört die Dimorphie des kohlensauren Kalkes in das Gebiet Pseudogleichgewichte. Es liegt hier eine Analogie mit den polymorphen Umwandlungen des Phenols vor. Bei höherer Temperatur (circa 600°) wird Aragonit in Calcit umgewandelt. Das Volumen des Calcits bei 20° ist größer als das des Aragonits (0,367 ccm pro 1 g gegen 0,340 ccm).

Möglicherweise liegt ähnliches vor bei Graphit und Diamant¹ (siehe Fig. 8 v. G. TAMMANN).

Der Einfluß der Lösungsgenossen wird noch im Kap. XV behandelt werden. Aus den bisherigen Untersuchungen geht aber hervor, daß Calcit sich aus kalten Lösungen, unter 30° , bildet, aus heißen Lösungen Aragonit.² Bei Gegenwart von Gips und Strontiumcarbonat, Blei- oder Baryumsalzen, bildet sich Aragonit auch bei niedriger Temperatur, wie aus älteren Versuchen und den neueren von H. VATER hervorgeht.

H. W. FOOTE³ hat nachgewiesen, daß trotzdem bei 100° Calcit beständiger als Aragonit ist; derselbe ist auch die hier ihrer Löslichkeit proportionale elektrische Leitfähigkeit gesättigter, wässriger Lösungen von Aragonit resp. Calcit in Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen ermittelt.

Bei Umwandlung von Aragonit in Calcit wird eine geringe Menge Wärme entwickelt. Paramorphosen von Calcit nach Aragonit, welche ja auch in der Natur vorkommen, stehen mit der Theorie im Einklange, gegen die etwas zweifelhaften von Aragonit nach Calcit nicht.

H. W. FOOTE hat auch gezeigt, daß die Löslichkeitskurven mit steigender Temperatur sich einander nähern, daß, nach den Versuchen von A. CROCKER⁴ und A. WICHMANN⁵ und andern und seinen eigenen, Calcit bei Atmosphärendruck unterhalb seines Schmelzpunktes niemals zur unbeständigen Form werden kann.

Unterschiede in der Kristallisationsgeschwindigkeit können nach diesem Faktor Veranlassung zur Bildung von Aragonit geben.

Die Ursache, warum Calcit und Aragonit nebeneinander, ohne sich umzuwandeln, bestehen können, liegt in der ausserordentlichen Langsamkeit der Reaktion. OSTWALD erachtet es nicht als unmöglich, daß ein Umwandlungspunkt in der Nähe der Zimmertemperatur liegt.⁶ VAN'T HOFF weist auf die Rolle der Härte hin, durch welche die Umwandlungsgeschwindigkeit äußerst klein wird.

G. BREDIG⁷ weist auf die Möglichkeit hin, daß sich zwischen den Ausdrücken

$$\frac{K_{\text{Aragonit}}}{K_{\text{Calcit}}} \text{ und } \frac{C_{\text{Aragonit}}}{C_{\text{Calcit}}}$$

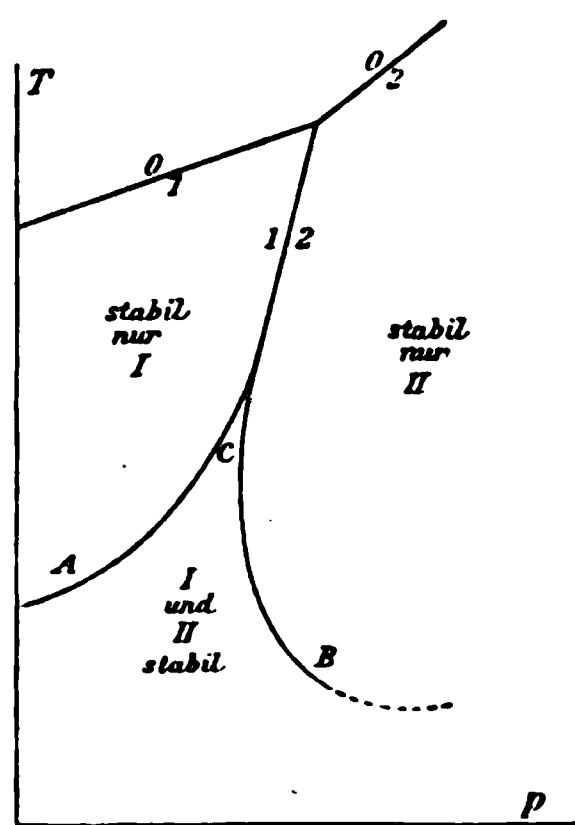


Fig. 8.

I Existenzgebiet des Calcits.
II Existenzgebiet des Aragonits.

¹ G. TAMMANN, l. c. p. 114. — ² Vielleicht ist aber die Ansicht von H. WARTH richtig, es sich dabei um verschieden konzentrierte Lösungen und um solche von verschiedenem Salzgehalt handelt. — ³ Z. f. phys. Ch. XXXIII, 1900, 700. — ⁴ Tsch. Min.-petr. Mitt. 1886, 122. — ⁵ Ebend., p. 256. — ⁶ Allg. Chem. II, (2) 444. — ⁷ Z. f. phys. Chem. XXXIII, p. 1900.

eine Beziehung ableiten läßt. C ist die Löslichkeit resp. die ihr hier pro Leitfähigkeit in Bikarbonatlösung, K die Gleichgewichtskonstante zwischen oder Calcit und Oxalatlösung. H. W. FOOTE findet dafür

$$\frac{C_{\text{Aragonit}}}{C_{\text{Calcit}}} = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{Aragonit}}}{K_{\text{Calcit}}}},$$

richtiger wäre nach den Bestimmungen von H. W. FOOTE 2,56 statt 3

Schwefelquecksilber HgS.

HgS ist dimorph und kristallisiert, hexagonal-trapezoëdrisch tetartoë Zinnober, dagegen als Metacinnabarit regulär-tetraëdrisch, schwarz. Erst der Natur die konstante Modifikation, letztere (Z_{II}) wurde erst vor kurz F. PENFIELD in Kristallen aus Californien entdeckt, kommt aber auch

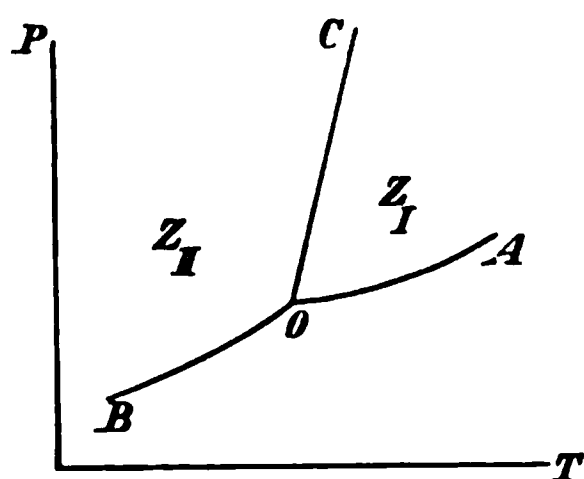


Fig. 9.

und der Pfalz vor, spez. Gew. 7,81, während roten (Z_I) Zinnobers 8,1 ist. Die Umwandlungst beider Modifikationen soll nach C. BRUN: A. SCHRAUF² 45° sein, aus Lösungen soll 45° Metacinnabarit, über 45° Zinnober bilden J. IPPEN⁸, welcher die Synthese des Zinno dierte, ist die Grenze nicht richtig, da unter auch Zinnober bilden kann. HgS ist wahr enantiotrop, vielleicht aber pseudomonotrop

Schwefelzink. — ZnS ist dimorph gewöhnlicher Temperatur stabile Form ist die tetraëdrische Zinkblende, spez. Gew. 4,05.

Bei hoher Temperatur ist die stabile Form der Wurtzit (hexagona blende kann in Wurtzit umgewandelt werden, das umgekehrte ist nicht es liegt Monotropie vor. Der in der Natur vorkommende Wurtzit hat auch bei niedriger Temperatur gebildet, ich erhielt solchen auch aus unter 100° in Gegenwart von Keimen von Wurtzit, aber die weitaus Form ist die Zinkblende.⁴

Löslichkeitsversuche in schwefelnatriumhaltigen Wasser ergaben in gelöst, für Zinkblende 0,62, Wurtzit 0,75.

Cu₂S. In der Natur kommen nur rhombische Kristalle vor, die sich bei niedrigerer Temperatur gebildet und kann man solche aus künstlich darstellen. Bei hoher Temperatur (Rotglut) erzeugte sind re der Natur kommen sie nicht vor. Die rhombische Modifikation kan reguläre übergeführt werden, die Umwandlungswärme beträgt 5,63 cal. (ver

FeS₂. Dieser Körper kristallisiert regulär pentagonal-hemiëdrisch rhombisch als Markasit. Letzterer hat den größeren Energieinhalt, e sich leicht in Eisenvitriol um und ist löslicher. In der Natur ist häufigere und stabilere Art.

Umwandlung von Pyrit in Markasit ist nicht sicher beobachtet, v die umgekehrte. Übrigens wäre es nicht ausgeschlossen, daß hier chem merie vorläge. Versuche in dieser Hinsicht wurden von A. P. BROWN⁵ a bei Erhitzen beider mit 10⁰/iger Kupfersulfatlösung bis 200° gibt Mark Eisen als Oxydulsulfat ab, Pyrit unter denselben Verhältnissen zwei Fe₂(SO₄)₃ und ein Molekül FeSO₄. — Eine Wiederholung dieses durch H. N. SROCKES⁶ zeigte nur eine leichtere Löslichkeit in CuSO₄.

¹ Pogg. Ann. 1829, Bd. XV, 593. — ² Jahrb. d. geol. R. Anstalt, Wien 189 Heft 2. — ³ Min.-petr. Mitt. 1891, p. 118. — ⁴ N. J. f. Min. 1894, II, 265. — ⁵ Chem 1895, 71, 179. — ⁶ Bull. U. S. geolog. Survey 1901, Nr. 186.

etzungsprodukte sind dieselben. Dagegen geht nach letzterem die Oxydation Markasits dreimal rascher vor sich als diejenige des Pyrits. Der Oxydationskoeffizient ist für Pyrit 60—61, für Markasit 16—18, wahrscheinlich ist das aber durch die Löslichkeit bedingt. Ein chemischer Unterschied wie ihn A. P. BROWN annahm, darin, daß $\frac{1}{5}$ des Eisens im Pyrit dreiwertig ist, konnte nicht gefunden werden. Dagegen wirkt übermangansaures Kali in saurer Lösung auf beide veredend, die prozentische Menge des im Pyrit oxydierten Schwefels ist viel größer als die im Markasit oxydierte.

A. CAVAZZI¹ hat kalorimetrische Versuche an beiden ausgeführt, da er trotz der sonstigen Verschiedenheiten beider einen Unterschied hierin verneint. Die Verbrennungswärmen sollen jedoch dieselben sein, was wenig wahrscheinlich ist.

Augit und Hornblende.

Die Frage, ob Pyroxen und Amphibol wirklich polymorphe Substanzen sind, ist nicht leicht zu beantworten, es scheint, daß sich verschiedene Hornblenden und Augite nicht gleich verhalten, indem ein Teil letzterer nicht chemisch identisch ist. Wahrscheinlich die basaltischen an Fe_2O_3 und Al_2O_3 reichen Varietäten, die Fluor enthalten, möglicherweise auch Hydroxyl, was aber nicht sicher festgestellt ist. Für Tonerde-Augite und Hornblende wäre daher vielleicht eine gewisse Verschiedenheit anzunehmen. Beim Schmelzen von eisenreichen Hornblenden scheidet sich außer Augit auch zumeist etwas Magnetit aus, dies ist aber nicht beweisend, denn bei eisenreichen Augiten erhält man beim Schmelzen und Wiederabkühlen ähnliches.

Ferner ist schon durch meine² Versuche nachgewiesen, daß sich Hornblende unter ihrem Schmelzpunkt in Augit umwandeln kann, was E. ESCH³ ebenfalls nachwies. Pseudomorphosen von Hornblende nach Augit (sog. Uralit) kommen vor, ebenso wie die umgekehrten. Die künstliche Umwandlung von Augit in Hornblende ist nicht bekannt, es muß aber berücksichtigt werden, daß Hornblende bei hoher Temperatur wenig stabil ist, ohne Zusatz von Schmelzmitteln erniedrigenden Schmelzmitteln wird man daher keine Hornblende erhalten können. In der Natur scheint Hornblende bei höheren Drucken sich zu bilden.⁴

Wenn Hornblende und Augit daher zu den polymorphen Körpern zu rechnen sind, wären sie vielleicht pseudomonotrop, der Schmelzpunkt des bimodalen Augites liegt auch etwas höher als der der Hornblende.

Bei niedriger Temperatur können Hornblende und Augit in inniger Berührung neben einander bestehen, ohne daß ein Umwandlungsbestreben bemerkbar wird, wir haben daher dieselbe Erscheinung wie bei den heteromorphen Kristallarten des kohlensauren Kalkes. Es könnte also auch hier Pseudomonotropie vorliegen. Es ist aber die Möglichkeit vorhanden, daß Thonerde-Augit und die analog zusammengesetzte Hornblende nicht chemisch identisch sind, da letztere vielleicht Wasser enthält. Nur die einfachsten Glieder, Enstatit, Anthophyllit sind dimorph. Viele Mineralogen nehmen an, daß Hornblende und Augit isomorph sind, und zwar, daß das Molekulargewicht der ersteren das doppelte des Augits ist. Diese letztere Annahme ist aber willkürlich. Wir wissen nicht einmal ob die beiden Körper überhaupt im Verhältnisse der Polymorphie oder gar der Polymerie stehen. Folgende Betrachtung spricht dagegen, daß die Hornblende ein größeres Molekulargewicht habe. Hornblende ist bei niedrigerer Temperatur stabil, bei hoher aber nicht, dagegen zeigt das Studium des kristallinen Schiefer, daß unter Druck sich Augit in Hornblende umwandelt, die Mineralien der Schiefer-

¹ A. CAVAZZI, Mem. d. Accad. Bologna 1897/98. Der Markasit wird in dieser Abhandlung merkwürdigerweise »weißer Pyrit« genannt, eine sehr unrichtige Bezeichnung. — ² C. DOELTER, HUSSAK, N. J. f. Min. 1884, I. O. LEHMANN, Molekularphysik I, 215. — ³ Gesteine d. Cordillere. Berlin 1896. — ⁴ F. BECKE, TSCHERMAKS Min.-petr. Mitt. 1898, Bd. 16.

gesteine haben aber, wie wir im Kap. XV sehen werden, kleineres Volumen als die der Erstarrungsgesteine. Es wäre daher eher anzunehmen, daß die bei hohem Druck und niedrigerer Temperatur stabile Verbindung ein kleineres Volumen einnimmt, als die bei kleinem Druck und hoher Temperatur stabile, demnach hat Augit das größere Volumen.

Pyroxen kommt aber trimorph im rhombischen, monoklinen, triklinen System vor und dasselbe gilt für Amphibol. Nach P. GROTH wären rhombische und monokliner Augit pseudosymmetrisch.

Bei Enstatit und Anthophyllit liegt wohl zweifellos Polymorphie vor, da sie chemisch ident sind (nur enthält der letztere etwas mehr FeSiO_3). Behandlung mit 12% KOH-Lösung ergab ziemlich dieselben Resultate, eben wie die Einwirkung von wässriger Flußsäure. Die Dichten sind nahezu gleich. Die Verbindung MgSiO_3 ist monotrop.

CaSiO_3 . — Das Kalksilikat bildet zwei Modifikationen, in der Natur kommt nur die monokline, der Wollastonit vor, diese scheint bei niedrigerer Temperatur stabil zu sein; erhitzt man Wollastonit, so geht er zirka beim Schmelzpunkt (1250°) in die zweite Modifikation, das hexagonale Kalksilikat über, welche die bei hoher Temperatur stabile Form ist; durch Schmelzen von CaO und SiO_2 erhält man nur letztere Form. Die spezifischen Gewichte sind für Wollastonit 2,85, für das hexagonale Kalksilikat 2,89. Beide Kristallarten stehen im Verhältniß der Monotropie, da das hexagonale Kalksilikat nicht in Wollastonit übergeht. Wollastonit kann aus CaO und SiO_2 erhalten werden, wenn man durch Zusätze den Schmelzpunkt erniedrigt, z. B. durch CaF_2 ¹ oder durch borsaures Natron.²

Bei Diopsid und Aktinolith ist dieselbe Polymorphie anzunehmen, indem sie beide aus isomorphen Mischungen gleicher Silikate bestehen; die Einwirkung von Sodalösung ergab bei ersterem die Lösung von 8,32%, bei letzterem von 4,11%, doch ist der verschiedene Eisengehalt ebenfalls zu berücksichtigen. Beim Schmelzen geht Aktinolith in Diopsid über. Der Schmelzpunkt des Diopsids dürfte eher etwas höher liegen als der der ersten Verbindung.

Ursache der Polymorphie.

Im Gegensatz zu chemisch isomeren Körpern zeigen die polymorphen gegen chemische Reagentien gleiches Verhalten, ihr Dampfdruck und ihre Schmelzwärme ist bei den verschiedenen Modifikationen ident, aber durch Temperaturänderung kann eine Kristallart in die andere umgewandelt werden. Die Unterschiede der polymorphen Phasen könnten bedingt sein durch verschiedene Lage der chemischen Moleküle im Kristallmolekül, oder durch verschiedene Zahl der chemischen Moleküle im Kristallmolekül, dies war die von O. LEHMANN begründete Ursache des Polymorphismus: Polymerie oder Metamerie. Wir haben aber gesehen, daß es Verbindungen gibt, die im kristallisierten Zustande keinen größeren Molekularkomplex zeigen als im flüssigen, und daß die kristallisierten Körper kein viel größeres Molekül aufzuweisen brauchen als das chemische.³ Immerhin ist es jedoch nicht ausgeschlossen, daß es auch feste Stoffe von größerem Molekularkomplex geben kann wie die Silikate, wie Schwefel, der im gelösten Zustand der Formel S_8 entspricht, wie Eis, welches H_4O_2 ist; bei manchen heteromorphen Modifikationen im Mineralreiche kann also immerhin Polymerie vorliegen, vielleicht trifft dies bei CaCO_3 ein und bei den Hornblende- resp. Augit-Silikaten.

G. TSCHERMAK⁴ erklärt die Dimorphie des Calciumkarbonats durch Polymerie. Die Formel des Calcits muß aus 6 chemischen Molekülen gedacht werden, was verständlich wird, wenn das hypothetische Molekularnetz zu Hilfe genommen wird.

¹ C. DOELTER, N. J. f. Min. 1886, I. — ² E. HUSSAK, Verh. der naturw. Gesell. Bonn 1887. — ³ R. SCHENK, Habilitationsschrift, p. 24. — ⁴ Mineralog. Mitth. Bd. 22, 393 u. Lehrb. d. Mineral.

rhomboëdrische schreibt jedem Molekül 3 gleiche Doppelrichtungen zu; da die Formel $\text{OC} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{Ca}$ nur eine Hauptrichtung gibt, so muß man 6 Moleküle nehmen; bei Aragonit genügen 2 Moleküle. Indessen ist es wohl sicher, daß alle Umwandlungen polymorpher Kristallarten mit einer Änderung der Molekülgröße verbunden sind. Nach V. ROTHMUND¹ wäre z. B. bei CBr_4 das nicht der Fall, da beide Arten die gleiche Molekülanzahl aufweisen, was allerdings von G. BODLÄNDER² bestritten wird.³ Immerhin ist die Möglichkeit vorhanden, daß bei einigen Mineralien die Änderung der Kristallform in der Polymerie begründet ist.

E. MALLARD⁴ stellte die Hypothese auf, daß alle Modifikationen eines polymorphen Körpers dasselbe Raumgitter haben, und daß die einen höheren und von Symmetrie besitzenden Kristallarten aus zwillingsartig verwachsenen Kristallen der weniger symmetrischen bestehen, dann müßten gewisse Eigenschaften, wie Dichte, Schmelzpunkt, bei beiden Modifikationen gleich sein, was nicht zutrifft. Es handelt sich also bei dieser Hypothese nur um pseudosymmetrische Stoffe, nicht um polymorphe, die physikalisch verschieden sind.

Sie könnte allerdings nach J. BECKENKAMP⁵ bei Substanzen, die dieselbe Symmetrie haben, Geltung haben.

B. GOSSNER⁶ hat den Beweis geliefert, daß die E. MALLARDSche Theorie nicht wirklich eintreten kann. Es gibt Körper, welche einen diskontinuierlichen Übergang zeigen, verbunden mit einer Unstetigkeit der physikalischen Eigenschaften, und solche, bei denen der Übergang ein stetiger ist, die eine Form aus der anderen unter mit der Temperatur sich stetig steigender Verdrängung, ohne Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften, das sind die pseudosymmetrischen, die G. WYROUBOFF als pseudosymmetrische bezeichneten. Diese auch polymetrischen genannten (siehe Nachtrag), gehören nicht zu den polymorphen; es handelt sich hier um eine kristallographische Erscheinung.

K. SCHAUM⁷ betont, daß der Unterschied zwischen Aggregatzuständen sowie zwischen der physikalisch isomeren Formen untereinander nicht auf Polymerie beruht, sondern energetischer Natur ist, beim Schmelzprozeß verschwindet die regelmäßige Orientierung der Moleküle und bei dem Übergang einer Form in die andere ordnen die Moleküle sich nach verschiedenen Punktsystemen an. Bei chemischer Isomerie dagegen sind sie in ihren Einzelmolekülen verschieden.

Die wahrscheinlichste Ursache der Polymorphie liegt in Differenzen der Molekularanordnung des Kristallmoleküls, mag dies nun dieselbe Größe wie das isomere Kristallmolekül haben oder nicht. Es handelt sich also bei polymorphen Substanzen um Verschiedenheiten im Punktsystem und die wahre Ursache der verschiedenen Eigenschaften liegt in der verschiedenen Anordnung der Moleküle, der verschiedenen Kristallstruktur. Dadurch tritt auch die große Ähnlichkeit mit dem Übergang des flüssigen in den festen Zustand hervor.⁸

W. BARLOW⁹ erklärt sich ebenfalls für die erwähnte Ansicht. Er nimmt an, daß sich die homogene Struktur eines Kristalls als eine regelmäßige Anhäufung von Kugeln darstellen läßt, mit bestimmten physikalischen Eigenschaften. Unter verschiedenen Bedingungen, z. B. durch die Temperatur kann die Größe der Kugeln geändert werden, dann kann sich eine frühere vorhandene Anordnung nicht mehr im Gleichgewicht finden und es findet bei einem bestimmten Umwandlungspunkte Übergang in eine andere Gleichgewichtslage statt.

¹ Z. f. phys. Chem. XXIV, 1897, 705. — ² N. J. f. Min. 1898, Beil. Bd. XII, 100. — ³ F. MÜLLER glaubt, daß die Umwandlung von Ammoniumnitrat bei 32° auf einem Übergang von vierfachen Moleküls in dreifache beruht. Z. f. phys. Chem. XXXI, 354, 1899. — ⁴ Ann. chim. phys. 1876, 165. Bull. soc. min. Bd. 19. — ⁵ Z. f. Krist. 1901, 34, 633. — ⁶ Z. f. Krist. 1903. — ⁷ Habilitationsschrift. Marburg 1897. — ⁸ VAN'T HOFF, Vorlesungen II, 124, darin hält O. LEHMANN auch neuerdings an seiner Ansicht fest, daß die Aggregatzustände physikalisch verschieden seien. — ⁹ Z. f. Krist. 29, 1898, 479.

Eine Analogie der Aggregatzustände mit polymorphen Modifikationen wird in vielen Punkten gefunden; die Ursache des Überganges vom flüssigen zum festen Aggregatzustand liegt auch hier in der Anordnung der Moleküle und dieselbe wird beim Übergang einer Kristallphase in die andere gelten, die Moleküle ordnen sich nach einem anderen Punktsystem, hierbei kann allerdings auch noch eine Komplexität des Kristallmoleküls eintreten, aber die verschiedenartige Anordnung der Moleküle, also die Verschiedenheit der Punktsysteme genügt zur Erklärung der Polymorphie. Vergl. auch die Ansicht P. GROTH's. Nachtrage.

Beziehungen zwischen den Formen polymorpher Modifikationen

L. PASTEUR machte auf die Ähnlichkeit der Gestalten heteromorpher Modifikationen zuerst aufmerksam.¹ A. SCACCHI² hat sich speziell mit dieser Erscheinung befasst und nannte solche polymorphe Substanzen, die kristallographische Ähnlichkeiten besitzen, polysymmetrisch; außer den auf gewisse Zonen beschränkten Winkelähnlichkeiten ist noch die analoge Spaltbarkeit und die Neigung zur parallelen Verwachsung hervorzuheben.

Wie O. LEHMANN³ hervorhebt, zeigt sich mitunter, daß, wenn eine Modifikation in die andere übergeht, sie gegeneinander kristallographisch orientiert bleibt. Ähnliches hat noch C. KLEIN bei der Umwandlung des Aragonit in Calcit beobachtet, die Hauptachse des letzteren nimmt die Lage ein, welche ursprünglich der Vertikalachse des Aragonit zukam.⁴

Nicht vergessen darf es werden, auf die manchmal analoge Orientierung bei heteromorphen Phasen hinzuweisen. A. ARZRUNI hat die Substanzen, welche derartige Analogien zeigen, zusammengestellt,⁵ zu ihnen gehören KNO_3 , K_2SO_4 , CaCO_3 , Al_2SiO_5 u. a.

Kapitel V.

Isomorphie.

Das Material bezüglich der Isomorphie hat sich namentlich, was die theoretische Seite anbelangt, sehr vergrößert, wie auch andererseits an vielen Substanzen unternommene Untersuchungen die Kenntnisse, namentlich der physikalischen Konstanten einschlägiger Körper erweitert haben. Es kann aber nicht die Aufgabe sein, dieses Material vollständig zusammenzustellen, ich weise in dieser Hinsicht auf A. ARZRUNI'S⁶ ausgezeichnete Zusammenstellung, welcher auch die geschichtliche Entwicklung behandelt ist, hier soll nur der jetzige Standpunkt der Isomorphiefrage mit Rücksicht auf die Naturkörper Mineralien, dargestellt werden.

Eine Definition der Isomorphie zu geben ist sehr schwierig, da zu früherer Zeit als Kennzeichen isomorpher Körper angenommene Gleichheit der Eigenschaften vielfach nicht zutrifft, daher haben auch seit der Definition von E. MITSCHERLICH'S, wonach jene Körper isomorph sind, welche bei gleicher chemischer Zusammensetzung nahezu gleiche Kristallform besitzen, die Vorstellungen bezüglich dessen, was als isomorph zu gelten habe, vielfach gewechselt.

Schon die kristallographische Ähnlichkeit ist schwankend, manchmal sehr groß, in anderen Fällen gering, so daß die korrespondierenden Winkel

¹ C. R., 1848, 26, 353. — ² Sulla poliedria delle facce dei cristalli. Mem. R. Acc. Sci. Torino 1862. — ³ Molek.-Physik, 1, 398. — ⁴ N. J. f. Min. 1884, I, 188; II, 49. — ⁵ l. c. — ⁶ Physikalische Chemie der Kristalle 1893.

ige Minuten Unterschiede zeigen, dann aber wieder bis zu 4 oder 5°, also
 als bei manchen nicht isomorphen Körpern! Aus der kristallographischen
 Ähnlichkeit allein läßt sich nicht die Isomorphie beweisen, denn manche kristallo-
 graphisch sehr ähnliche Körper, wie Calcit CaCO_3 , Rotgültigerz Ag_3SbS_3 können
 nicht als isomorph betrachtet werden, ebensowenig wie Augit und Borax, obgleich
 zwischen diesen eine Beziehung vielleicht doch vorhanden ist, welche man durch die
 Bezeichnung isogon kennzeichnen kann.¹

Ebenso schwer ist es, den Grad von chemischer Analogie, der zum Iso-
 morphiebegriff nötig ist, zu präzisieren und sind auch darin die Meinungen ver-
 schieden, insbesondere darüber, ob eine vollkommene Analogie nur bei Vertretung
 gleichwertiger Atome möglich ist, oder ob gleichwertige Atomgruppen, bezw. welche
 einander vertreten können.

Man kann wohl heute mit J. W. RETGERS behaupten, daß strenge chemische
 Analogie nicht unbedingt notwendig ist, und daß umgekehrt aus chemischer Ana-
 logie sich nicht immer auf Isomorphismus schließen läßt. Der Gedanke, daß
 isomorphe Verbindungen vollkommen analoge chemische Formeln besitzen müssen,
 hat zu Verwirrungen geführt, indem man gerade so eminent in allen Eigenschaften
 übereinstimmende Verbindungen, wie Albit und Anorthit, nicht als isomorph,
 sondern mit A. ARZRUNI als morphotrop betrachtete. Auch das Erfordernis, daß
 die Summe der Valenzen bei isomorphen Verbindungen gleich sein müsse, kann
 heute nicht mehr aufrecht erhalten werden, wenngleich dieser Fall häufig eintritt.
 Noch bedenklicher erscheint es, wenn manche Forscher dieser angeblichen Ge-
 setzmäßigkeit zu Liebe die gewagtesten Vertretungen von Atomgruppen an-
 nahmen.

Von großer Wichtigkeit ist die isomorphe Fortwachsung. Bringt man
 einen kleinen Kristall eines Körpers in eine Lösung eines isomorphen, so kann
 der Kristall in dieser Lösung weiter wachsen.

Dieses Merkmal ist aber, abgesehen davon, daß man es mit löslichen Sub-
 stanzen zu tun haben muß, nicht unbedingt als sicher anzusehen, da auch isodi-
 morphie Substanzen ein derartiges Verhalten zeigen. Übrigens zeigen auch chemisch-
 nicht analoge Substanzen, wie Salpeter und Calcit, die Eigenschaft des Übereinander-
 Kristallisierens. Die Bildung solcher nichthomogenen Mischkristalle wird daher
 kein untrügliches Merkmal für Isomorphie abgeben. Nach R. BRAUNS ist eher die
 Eigenschaft heranzuziehen, daß ein Bruchstück eines Kristalls in der Lösung einer
 isomorphen Substanz sich zu einem vollständigen Kristall ergänzt, sich also
 ausheilt.²

LECOCQ DE BOISBAUDRAN und W. OSTWALD³ haben auf ein weiteres Kenn-
 zeichen der Isomorphie aufmerksam gemacht, auf die Eigenschaft einer kristal-
 lisierten Substanz, die Übersättigung einer zweiten aufzuheben und als Keim für
 ihre Kristallisation zu dienen; dieses Kennzeichen muß aber erst durch experi-
 mentelle Studien als allgemein brauchbares sich erweisen, es scheint sich aber
 in vielen Fällen zu bewähren, sogar bei den Silikaten, da Anorthit in einer
 Albitschmelze Kristallisation hervorbringen kann. Zu untersuchen wäre aber, ob
 auch nicht isomorphe Körper diese Eigenschaft besitzen könnten, z. B. die
 morphotropen, isodimorphen, symmorphen.

P. DUHÉM hatte die Behauptung aufgestellt, daß die Gleichheit der Potentiale
 die Bedingung für den Isomorphismus sei, diese Bedingung ist aber nicht absolut
 erfüllt, die Molekularvolumina, die Molekularwärme, die Ausdehnungs- und Kom-
 pressionskoeffizienten der festen Stoffe müssten gleich sein, ebenso folgt daraus
 die Gleichheit der Lösungen mit gleichem Molekulargehalt an beiden Stoffen,
 dies stimmt mit den Tatsachen aber nicht immer überein.⁴

¹ Siehe die näheren Angaben bei A. ARZRUNI. — ² l. c., p. 186. — ³ Z. f. phys. Chem. XXII, 1897, 330. — ⁴ H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM, Z. f. phys. Chem. VIII, p. 510.

Andere Definitionen legen mit Recht großen Wert auf die Bildung von Kristallen. Eines der charakteristischsten Merkmale isomorpher Verbindungen ist ihre Eigenschaft, Mischkristalle zu bilden. Unter den Mineralien kommen reine, d. h. solche von bestimmter theoretischer chemischer Zusammensetzung ohne isomorphe Beimengung ziemlich selten vor, aber die Menge der gemengten isomorphen Komponente ist oft eine ganz minimale. Die Eigenschaft, Mischkristalle zu bilden, ist jedenfalls die hervorragendste Eigenschaft isomorpher Verbindungen und eine Zeitlang schien dieses Merkmal in zweifelhaften Fällen entscheidend; in späterer Zeit hat sich aber gezeigt, daß auch die Mischkristallbildung nicht unbedingt maßgebend ist, da man in den später zu behandelnden anorganischen Mischkristallen Körper kennen lernte, die sich mischen ohne isomorphie zu zeigen, und weil die Mischbarkeit auch von anderen Verhältnissen, insbesondere von der Löslichkeit abhängt.

E. v. FEDOROW verlangt für die Isomorphie, daß die Eigenschaften der Mischkristalle additive seien, was aber kaum aufrecht zu halten sein wird, manche Eigenschaften sicher konstitutive sind.

J. ZIRNGIEBL befaßt sich mit dem Fall, daß kristallographisch außerordentlich ähnliche Substanzen keine isomorphen Mischungen bilden, und zwar solche, die im allgemeinen chemisch analog sind, aber einen nicht gemeinsamen Bestandteil haben, der verschiedenartig konstituiert ist bei ähnlich chemischem Charakter. So ist die Änderung der Kristallform bei Ersatz von CO_2 durch SO_2 sehr gering, ebenso bei Ersatz von CH_3 durch NH_2 . In Kristallformen hat der Ersatz von O durch ein Halogen wenig Einfluß; in diesen Fällen ließen sich kaum isomorphe Mischungen annehmen. (Z. f. Krist. 1902, 36, p. 117.)

E. MALLARD und G. WYROUBOFF fassen die Isomorphie als rein physikalische Eigenschaft auf, E. v. FEDOROW als geometrische.

Man kann daher keine der angeführten Eigenschaften als unbedingt charakteristisch anführen. Es gibt Substanzen, die nicht chemisch analog sind, trotzdem sich mischen; es gibt Substanzen, die sich nicht mischen und trotzdem ähnlich sind. Am meisten wird doch auf die Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften der Mischkristalle zu achten sein. J. W. RETGERS hat diesem Hauptgewicht bei der Beurteilung des Isomorphismus zugesprochen, was er dem Satz ausdrückt:

Zwei Substanzen sind nur dann wirklich isomorph, wenn sie die physikalischen Eigenschaften ihrer Mischkristalle kontinuierlich als Funktionen ihrer chemischen Zusammensetzung bilden.

Wie wir sehen werden, ist dieser zumeist zutreffende Satz doch für sonst gesprochene isomorphe Mischkristalle nicht immer streng richtig, da die Kurven, welche die physikalischen Eigenschaften als Funktion der Zusammensetzung darstellen, allerdings zumeist kontinuierlich sind, aber doch Ausnahmen davon kommen. Würde man die J. W. RETGERSsche Definition völlig annehmen, so würde man manche Mineralien aus der Gruppe der isomorphen Substanzen ausschließen.

E. SOMMERFELDT¹ ist mit der RETGERSschen Definition der Isomorphie nicht einverstanden, da es auch isomorphe Verbindungen gibt, die keine Kristalle bilden, da der Einfluß des Lösungsmittels sehr groß ist. In der Natur gibt es gerade unter den Mineralkörpern chemisch und kristallographisch analoge, daher unzweifelhaft isomorphe, die keine Mischungen zeigen.

Abgesehen davon ist bei Mineralien die Entscheidung, ob Isomorphie vorliegt, durch Züchtung von Mischkristallen zumeist nicht möglich, da die in der Natur vorkommenden isomorphen Mischungen bieten keine ständige Reihe zur Beurteilung der physikalischen Eigenschaften, es würde aber kaum empfehlen, die isomorphen Gruppen des Mineralreiches deswegen, weil jener von J. W. RETGERS verlangte Beweis nicht zu erbringen ist, zu vermin-

¹ N. J. f. Min. 1902, II, 43.

Eine Restriktion¹ derselben wird aber notwendig sein: Früher betrachtete man wohl das Kristallisieren im selben System als genügend bei der Beurteilung der Isomorphie, während wir jetzt von den 32 Symmetrieklassen ausgehen. Es wird für Isomorphie verlangt werden, daß die betreffenden Substanzen derselben Kristallklasse kristallisieren.

Bezüglich der Bildung von Mischungen verschiedener Symmetrie sagt O. MÜGGE: »Ist die Ähnlichkeit in der Änderung der physikalischen Konstanten ein wesentliches Erfordernis isomorpher Kristalle, so erscheinen isomorphe Mischungen zwischen Komponenten verschiedener Symmetrie möglich. Verwächst aber die niedrigere symmetrische Komponente mit der anderen in so vielen verschiedenen Orientierungen, daß die Symmetrie einer jeden Fläche der letzteren genügen wird, wird ihr damit gewissermaßen die höhere Symmetrie der anderen aufgezwungen.« (N. J. f. Min. Beil. Bd. 16, 1903, 464.)

Eine Verwandtschaft existiert sicher zwischen Körpern, die morphologisch voneinander überaus ähnlich doch in verschiedenen Symmetrieklassen vorkommen, z. B. zwischen Antimonblüte Sb_2O_3 , und Claudetit As_2O_3 , die rhombisch, resp. monoklin sind, dann Enstatit und Diopsid, ersterer rhombisch, letzterer monoklin mit sehr ähnlichen Prismenwinkeln, ferner zwischen regulär plagiëdrisch-hemiedrischem Melvin oder Salmiak und holoedrischem Steinsalz, aber wir können solche in verschiedenen Symmetrieklassen kristallisierende Verbindungen nicht zu den eigentlich isomorphen rechnen. Manchmal, wie bei den oben erwähnten Augiten, liegt Isodimorphie vor, in anderen Fällen handelt es sich um morphotrope Beziehungen.²

Bei MgSiO_3 , Enstatit resp. Diopsid, liegt Isodimorphie vor, wie J. W. RETGERS³ nachgewiesen hat; andere Forscher fassen den Begriff der Isomorphie aber weiter auf und dehnen ihn auch auf Körper verschiedener Symmetrieklassen aus. J. W. RETGERS stellt dagegen den Satz auf, nur isosymmetrische Körper, nicht aber homöosymmetrische sind isomorph.

In manchen Fällen können hier die Ätzfiguren zur Entscheidung verwendet werden.⁴

G. TSCHERMAK hat schon 1881 aus den verschiedenen Formen der Ätzfiguren geschlossen, daß Calcit nicht mit den übrigen rhomboedrischen Karbonaten isomorph sei, in der Tat sind die Doppelsalze Dolomit und Ankerit CaMgC_2O_6 resp. CaFeC_2O_6 rhomboedrisch-tetartoëdrisch, gehören also einer anderen Symmetrieabteilung an als Calcit. Wenn J. W. RETGERS die Isomorphie von Calcit und Magnesit wegen der Doppelsalzbildung bezweifelt, weil er annahm, daß solche bei isomorphen Verbindungen ausgeschlossen sei, so können wir diesen Grund nicht ganz gelten lassen, da Doppelsalzbildung und Isomorphie sich vielleicht nicht unbedingt ausschließen, wie J. W. RETGERS⁵ meinte, immerhin sind andere Gründe vorhanden, um an dem Isomorphismus des Calcits mit den anderen Karbonaten zu zweifeln.

F. WALLÉRANT⁶ dehnt den Begriff der Isomorphie auch auf solche Substanzen aus, die hinsichtlich ihrer Symmetrie voneinander und ihren Mischungen abweichen.

Andere Körper, welche keine chemische Analogie, wohl aber eine bedeutende kristallographische Ähnlichkeit besitzen, hat man isogon genannt, dazu gehören Calcit CaCO_3 , Rotgiltigerz Ag_3SbS_3 (bei diesen ist auch die Summe der Wertigkeiten dieselbe), ferner Augit und Borax; eine Ähnlichkeit in der Kristallstruktur ist bei solchen Körpern gewiß vorhanden. Durch was dieselbe verursacht wird, ist uns unbekannt.⁷ Bei Calcit und Salpeter, welche manche eher als isogon bezeichnen, dürfte nach Ansicht anderer doch Isomorphie vorliegen.

¹ Auch W. OSTWALD hat bereits 1891 diese Meinung ausgesprochen. Allg. Chem. 1. Aufl., 1900, 1891. — ² Z. f. phys. Ch. XI, 1892, p. 524. — ³ Auch bei $\text{BeSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ tetragonal und $\text{BeSeO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ rhombisch. — ⁴ J. W. RETGERS, Z. f. phys. Chemie, X. — ⁵ Vergl. die Arbeit R. HOLLMANNs, Z. f. phys. Chem. XXXVI. — ⁶ Bull. soc. min. 21, p. 188, 1898. — ⁷ Vergl. p. 43.

Isomorphie der Plagioklase.

Als ein Beispiel, wie verschieden Isomorphie aufgefasst wird, in der Plagioklasgruppe gelten, für die G. TSCHERMAK zeigte, daß sie aus Mischungen von Albit $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ und Anorthit $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ bestehen, die Mischungen hier vollkommen, wenngleich in der Natur einzelne Mischungen wie Celsit und Labrador auch häufiger vorkommen. Die Mischkristalle entsprechen physikalischen Eigenschaften nach den Anforderungen J. W. RETGERS an isomorphe Mischungen. Die beiden Grundverbindungen sind aber chemisch nicht isomorph, da die eine ein saures Silikat, die andere ein Metasilikat ist, es wurde vielfach die Plagioklase als eine morphotrope Reihe, nicht als eine isomorphe aufgefaßt.

Nach den Versuchen G. TSCHERMAKS¹ ist die Säure des Anorthits jedoch Metakieselsäure, während bei Albit die Säure $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ nachgewiesen wurde. Bei Labradorit wurde das Verhältnis $2\text{H}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ gefunden. Die Substitution von Albit I und Anorthit II wird von ihm durch folgende dargestellt:



(Zur Vereinfachung setzt G. TSCHERMAK statt —O— nur einen Sauerstoffatom.)

Bei den Plagioklasen haben wir eine ununterbrochene Mischungsreihe, die in der Natur gewisse Mischungen bekanntlich häufiger vertreten sind, auch künstlich leichter darstellbar.

Alle Eigenschaften der Plagioklase, spezifisches Gewicht, Brechungsquotient, optische Achsenwinkel, Auslöschungsschiefe, Löslichkeit, Schmelzbarkeit bilden eine kontinuierliche Reihe, sie erfüllen daher alle Bedingungen, die man an isomorphe Körper und deren Mischungen stellen kann. Trotzdem sind die Ansichten über die Isomorphie der Feldspate sehr verschieden. Die Ansicht von A. A. BRONN, daß sie, wie ich glaube, ohne genügende Begründung zu den morphotropen Mischungen gerechnet hat, weil er eben den Begriff der Isomorphie nicht aufgefaßt, hält J. W. RETGERS² für unrichtig oder wenigstens für unpraktisch und da bei Albit und Anorthit die Summe der Valenzen gleich groß ist, ist es notwendig.

F. WALLÉRANT³ beschäftigte sich mit den optischen Eigenschaften der Plagioklase und berechnet aus den optischen Konstanten derselben als Funktion der Zusammensetzung diejenigen des Albit und Anorthit; er schließt aus der Messung des optischen Achsenwinkels, daß nur eine Mischung mit dem Achsenwinkel 90° vorhanden sein kann, während tatsächlich drei vorhanden sein sollen, die Moleküle von Albit und Anorthit chemische Verbindungen miteinander eingehen. Über die Isomorphie der Feldspate äußert sich E. v. FEDOROW⁴ dahin, daß die Plagioklasreihe keine einheitliche isomorphe Reihe sei, sondern daß vier Typen vorhanden seien, welche sich wie isomorphe Reihen verhalten. Auch G. W. RETGERS⁵ ist der Ansicht, daß keine isomorphen Verbindungen vorliegen. Die eine Ansicht, daß die Plagioklase⁶ als morphotrope Verbindungen auf, wegen der chemischen Analogie, während andere die in der Natur am häufigsten vorkommenden Mischungen als Doppelsalze auffassen, so bildet sich Labradorit.

¹ Sitz.-Ber. Wiener Ak. 1903, Aprilheft. — ² l. c., p. 275. — ³ Z. f. phys. Ch. X, p. 1—52. — ⁴ C. R. 1895, 121, 710. — ⁵ Sitz. Ber. d. k. b. Akad. München 1898, Heft 1. — ⁶ Wie aus Versuchen, die ich ausführte, hervorgeht, besitzen die Plagioklase auch die von W. OSTWALD verlangte Eigenschaft, durch Keime gegenseitig die Übersättigung ihrer (resp. Schmelzlösungen) aufzuheben.

mischen Schmelzen von Anorthit und Albit jedenfalls viel eher als jede andere Mischung, und ist daraus sogar der Schluß gezogen worden, daß er keine isomorphe Mischung, sondern ein Doppelsalz darstelle; andererseits zeigt das Studium der Gesteine, daß auch aus Schmelzen sich andere Mischungsverhältnisse als jene bilden können. Wahrscheinlich schied sich bei den Versuchen von F. FOUQUÉ und A. MICHEL-LÉVY¹ der Labradorit aus unterkühlter Schmelze ab. E. BARCHET² hat aufmerksam, daß aus einem Schmelzflusse isomorpher Substanzen sich Kristalle mit der gleichen Zusammensetzung aus der Lösung ausscheiden lassen, hier spielt die Abkühlungsgeschwindigkeit eine Rolle.

Er meint, daß bei langsamer Kristallisation aus einem Schmelzfluß gleicher Teile Calcium- und Natriumfeldspath im ersten Moment Labradorit, dann alle Mischglieder bis zum Oligoklas, dieser selbst aber erst im letzten Moment kristallisiere, während bei sehr hoher Abkühlungsgeschwindigkeit die Mittelglieder übersprungen würden. Das Nichtauftreten der Mittelglieder entspreche Überschreitungen der Gleichgewichtszustände, und nur die Bildung des Labradorits würde einem stabilen Zustand entsprechen. Ich sehe den Hauptunterschied in der Unterkühlung bei künstlichen Schmelzen; wesentlich dürfte das Kristallisationsvermögen und die Kristallisationsgeschwindigkeit von Einfluß sein, daneben auch die verschiedene Abkühlungsgeschwindigkeit.

Wir sehen also, daß der Begriff Isomorphie von verschiedenen Forschern verschieden aufgefaßt wird und im Laufe der Zeit stark gewechselt hat. Da die Isomorphie für die Einteilung der Mineralien sehr wichtig ist, so empfiehlt es sich für den Mineralogen weniger, den Begriff etwa so enge zu fassen, wie es W. RETGERS tat, und man wird gut tun mehrere Grade der Isomorphie, welche nichts anderes als die Verwandtschaft darstellt, zu unterscheiden. Den höchsten Grad der Verwandtschaft³ besitzen jene Körper, welche der Definition W. RETGERS entsprechen, andere stellen einen geringeren Grad von Isomorphie dar, daher geringere Mischbarkeit, endlich können auch immer noch solche Körper weniger verwandt angesehen werden, bei denen die chemischen und physikalischen Eigenschaften mehr abweichen.

W. NERNST scheint mir daher das Richtige getroffen zu haben, wenn er die Frage, ob Isomorphie vorliegt, als eine mehr nebensächliche bezeichnet und die Frage eher nach dem Grade der Isomorphie zu stellen geneigt ist. Hierbei müssen alle Faktoren: chemische Analogie, kristallographische Übereinstimmung, Bildung von Mischkristallen und übereinstimmende Eigenschaften derselben in Betracht gezogen werden.

Mischbarkeit isomorpher Substanzen.

Schon E. MITSCHERLICH betrachtete die Fähigkeit der Körper, in allen möglichen beliebigen Verhältnissen Mischkristalle zu bilden, als entscheidendes Merkmal um die Isomorphie zu erkennen, es wurde daher von isomorphen Verbindungen, außer den früher angegebenen Bedingungen, auch die Eigenschaft verlangt, in beliebigen Verhältnissen sich zu mischen.

Wenn nun auch isomorphe Körper, falls ihre Löslichkeit nicht sehr verschieden ist, mischbar sind, so ist umgekehrt der Satz, daß Körper, welche sich in beliebigen Verhältnissen mischen können, isomorph sein müssen, nicht richtig, wie die neueren Forschungen gezeigt haben.

W. NERNST⁴ präzisiert den gegenwärtigen Stand der Isomorphielehre dadurch, daß er annimmt, daß die Fähigkeit fester Stoffe, ein molekulares festes Gemische zu bilden, eine allgemeine ist, wenigstens kann jeder feste Stoff jede Substanz in Spuren aufnehmen. In den meisten Fällen sind aber Mischkristalle nur inner-

¹ Bull. soc. min. 1881, 4, 63. — ² N. J. f. Min. 1904, Beil. Bd. 18. — ³ R. BRAUNS, l. c., p. 198. — ⁴ l. c., p. 183.

halb gewisser Grenzen der gegenseitigen Sättigung darstellbar. »Mit der chemischen Analogie wächst der Grad der Mischbarkeit, so daß man die Fähigkeit innerhalb weiterer Grenzen oder gar in jedem Mengenverhältnis Mischkristalle bilden, fast ausschließlich bei chemisch vergleichbaren Stoffen antrifft.«

Nach W. NERNST liegt also der Isomorphie sozusagen versteckt die Regel zu grunde, daß die Mischbarkeit mit der chemischen Analogie wächst, wie auch chemisch nahestehende Flüssigkeiten sich in allen Verhältnissen lösen.

Zu diesen ganz richtigen Bemerkungen wäre hinzuzufügen, daß allerdings chemisch analoge Körper auch ähnliche Kristallstruktur haben werden und sich leicht mischen, daß aber gerade Substanzen, wie Albit und Anorthit, erstere ein saures Silikat, letztere ein Meta- oder Orthosilikat, deren chemische Analogie zweifelhaft erscheint, sich in allen Verhältnissen mischen, ebenso wie auch andere sehr chemisch sehr verschiedene Körper sich mischen (vergl. anomale Mischungen p. 81). W. NERNST macht übrigens darauf aufmerksam, daß man durch Temperaturänderungen viele Kristalle von beschränkter Mischbarkeit in allen Verhältnissen mischbar machen könnte, er ist aber selbst der Ansicht, daß es nicht richtig wäre, die Mischbarkeit in allen Verhältnissen als einzig ausschlaggebendes Kriterium für Isomorphie anzusehen.

Immerhin gelangen wir zu einer Definition des Isomorphismus, wenn wir die Eigenschaften der Mischkristalle studieren, aber die Bildung von Mischkristallen allein kann nicht mehr als Kennzeichen isomorpher Verbindungen allein betrachtet werden, da wir wissen, daß sie auch mitunter nicht isomorphen Körpern zukommt. Auch die isomorphe Fortwachsung ist nicht immer maßgebend (vergl. p. 43). Nach R. BRAUNS¹ wäre eher die Eigenschaft maßgebend, wenn ein regelloses Bruchstück eines Kristalls in einer anderen Lösung sich zu einem von ebenen Flächen umschlossenen Kristall ergänzt.

Bei der Mischbarkeit wird aber auch zu berücksichtigen sein, daß dieselbe von der Löslichkeit und Sättigung abhängt; wenn zwei isomorphe Substanzen größere Unterschiede in der Löslichkeit zeigen, so werden sie schwer Mischkristalle bilden, doch könnten durch Temperaturveränderungen Körper von beschränkter Mischbarkeit in allen Verhältnissen mischbar gemacht werden (siehe oben p. 47).

Isomorphie von Salpeter und Calcium-Karbonat. Calcit und Natriumsalpeter haben die Eigenschaften, Überwachsungen, Schichtkristalle zu bilden, welche nicht mit parallelen Verwachsungen verglichen werden können, ebenso kann Aragonit in einer Lösung von Kalisalpeter weiterwachsen, wie G. ROSE bewiesen hat.² Die beiden Substanzen haben sehr nahestehende geometrische Verhältnisse sowie auch ähnliches physikalisches Verhalten. Trotzdem haben manche Forscher, wie E. MITSCHERLICH, Ch. FRIEDEL, P. GROTH und zuletzt J. W. RETGERS sich dagegen ausgesprochen.³ A. ARZRUNI betrachtet sie als isogone, G. LINCK als eutropisch, RETGERS als morphotrope.

Vom chemischen Standpunkt wird man kaum annehmen können, daß diese Verbindungen, bei denen die Einzelatome, namentlich C und N in verschiedenen Reihen des periodischen Systems liegen, analoge sind, trotz der Gleichheit der Summe der Valenzen, eine gewisse Verwandtschaft kann aber nicht geleugnet werden, es könnte sich also um einen entfernten Grad von Isomorphie handeln.⁴

V. MEYER⁵ wollte sogar so verschiedene Körper, wie Thalliumnitrat und Diphenyljodonium $(C_6H_5)_2J-OH$ möglicherweise als isomorph ansehen, was aber nach den Untersuchungen von A. A. NOYES und C. W. HARGOOD⁶ nicht der Fall ist.

¹ l. c., p. 186. — ² Berl. Ber. 1871, 4, 104. — ³ Siehe die überaus reiche Literatur bei ARZRUNI, p. 214. — ⁴ TSCHERMAK macht auf die Analogie des Verhaltens dieser Körper mit dem von Albit und Anorthit aufmerksam, wobei sich Ca und Na vertreten, die Molekularvolumina von Salpeter und Calcit stimmen fast ganz überein. — ⁵ Berl. Ber. 27, 502, 1592. — ⁶ Z. i. phys. Ch. XXII, 464, 1897.

Doppelsalzbildung isomorpher Körper.

J. W. RETGERS stellte den Satz auf: Chemische Bindung und Mischung schließen sich aus, demgemäß können isomorphe Körper kein Doppelsalz bilden, wobei er sich auf den chemischen Kontrast beruft. Bei Dolomit (MgCaC_2O_6) und Ankerit (CaFeC_2O_6), liegen nun allerdings Doppelsalze von Verbindungen vor, welche nicht als streng isomorph angesehen werden können, CaCO_3 einer anderen Symmetrieklasse angehört, wie MgCO_3 und FeCO_3 .¹

Eine Ausnahme bildet aber wahrscheinlich der Barytocalcit $\text{CaCO}_3 + \text{BaCO}_3$ (Höcklin), wenn man sich für eine Isomorphie beider Komponenten entscheidet.

In der Natur besteht auch das Bestreben der Doppelsalzbildung, es wäre von Interesse, die Ursache zu erforschen; so bilden die sehr verbreiteten aber nicht streng isomorphen CaCO_3 und MgCO_3 den Dolomit, CaCO_3 und FeCO_3 den Ankerit, CaSiO_3 und MgSiO_3 den Diopsid.

R. HOLLMANN² hat aus Dampfspannungen isomorpher Mischkristalle den Schluß gezogen, daß Doppelsalze bei isomorphen Verbindungen möglich sind und solche bei Alaun nachgewiesen, ebenso zwischen K_2SO_4 und Zn-Vitriol (vergleiche p. 73). Dagegen ist E. BARCHET der Ansicht, daß die R. HOLLMANN'schen Beobachtungen nicht ausführend seien; er hat Versuche mit KCl und KBr, sowie mit $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ausgeführt, welche keine Doppelsalze ergeben, daher ist er geneigt, den Satz von J. W. RETGERS in seiner Form zu erhalten.³ Bezüglich der spezifischen Volumes ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung bei Mischung von CO_3 und MgCO_3 bei der Dolomitbildung vergl. Fig. 10.⁴

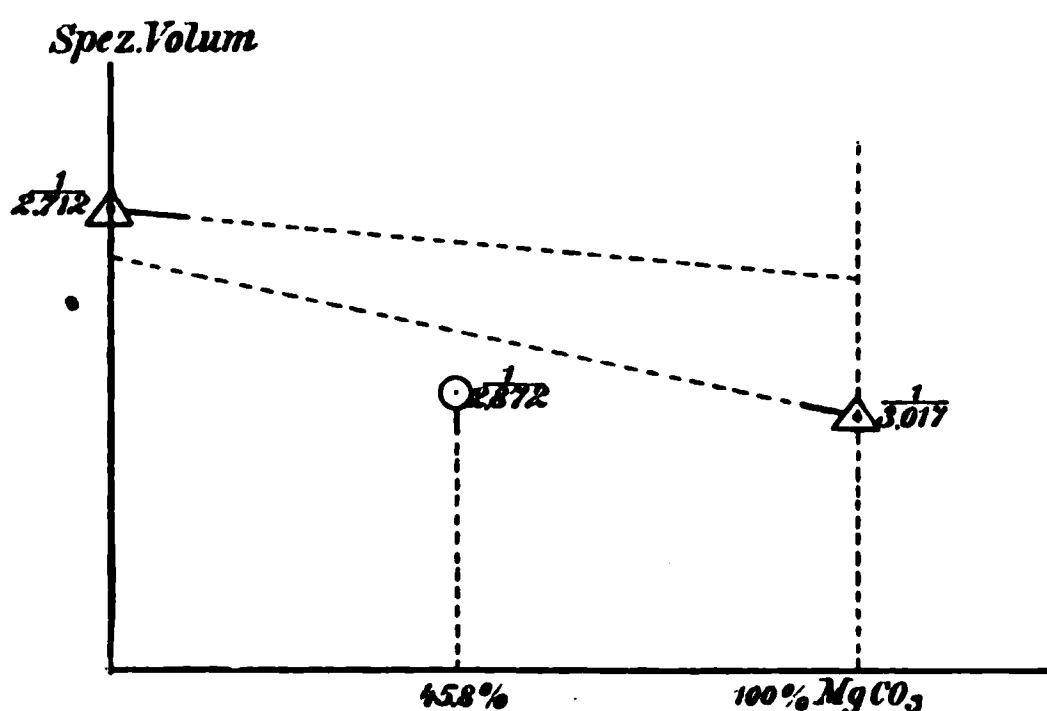


Fig. 10.

Als Grund, warum isomorphe Körper keine Doppelsalze bilden können, führt J. W. RETGERS an, daß Mischung und Bindung sich ausschließen, dann sollte man aber auch bei isodimorphen Körpern ähnliches erwarten, auch der chemische Kontrast ist z. B. bei CaCO_3 und MgCO_3 nicht derart, daß physikalische Gemenge ausgeschlossen sein sollten. J. W. RETGERS⁵ definiert die Doppelsalze als die isomorphen Punkte in dem Mischungsintervall.

Die Molekularvolumina isomorpher Körper.

Das Molekularvolumen⁶ wurde von H. KOPP bei isomorphen Körpern verglichen, nachdem schon andere Forscher Versuche in dieser Richtung gemacht. KOPP⁷ gelangte zu dem Satze, daß sich die spezifischen Gewichte bei iso-

¹ E. MALLARD hält aber auch an der Möglichkeit von isomorphen Mischungen von CaCO_3 und MgCO_3 fest, er vertritt auch die Ansicht, daß im Barytocalcit BaCO_3 und CaCO_3 sich mischen. Bull. soc. min. 1895, 18, 7. — ² Z. f. phys. Chemie XXXVI, p. 212. — ³ E. BARCHET tritt sich auf die Ansicht von N. A. PUSCHIN (Z. f. anorg. Chemie 36, 1903, 224) bezüglich der Legierungen, welche festen Lösungen oder isomorphen Gemischen entsprechen. N. J. f. Min. 1904, 4). Doch verhalten sich wohl nicht alle Legierungen wie die von N. A. PUSCHIN betrachteten; siehe die Erwiderung von R. HOLLMANN im Nachtrage. — ⁴ J. W. RETGERS, Z. f. phys. Chem. 230. — ⁵ Über Unterschiede zwischen Doppelsalzen und isomorphen Mischungen vergl. auch SOHNCKE, Theor. d. Kristallstruktur, p. 206. — ⁶ W. MUTHMANN ersetzt diesen Ausdruck durch Molekularentvolum, welcher richtiger ist. Z. f. Krist. 22, 1894, 497. — ⁷ Ann. Chem. Pharm. 1840, 1. Vergl. W. OSTWALD, Allgem. Chemie I, p. 838.

morphen Körpern wie die Atomgewichte verhalten. Isomorphe Körper gleiches Atomvolum und ihre kleinsten Teilchen sind nicht nur in der Größe einander gleich. H. SCHROEDER suchte Beziehungen zwischen den Molekularvolumina isomorpher Körper;¹ später hat G. TSCHEK den Satz aufgestellt, daß isomorphe Körper von ähnlicher Zusammensetzung bezug auf ihre spezifischen Volume dieselbe Reihe bilden. Im Anschluß an diese Arbeiten führte A. SCHRAUF² den Begriff des Kristallvolum ein (vergl. p. 91). Weitere Arbeiten stammen von O. PETTERSSON, W. SPRING, CH. F. L. PERROT. Durch diese Arbeiten wurde festgestellt, daß die Molekularvolumina der zu einer isomorphen Gruppe gehörigen Körper nicht absolut gleich, innerhalb gewisser Grenzen verschiedene Größen sind. Es zeigt sich, daß isomorphe in allen Verhältnissen mischbare Körper teilweise übereinstimmen, wie dies bei den triklinen Plagioklasen, teilweise aber weniger wie dies bei Alaunen und den Sulfaten des Caesiums und Ammoniums beobachtet ist.

		Molek.-Vol.
Albit	$\text{Na AlSi}_3\text{O}_8$	100,6
Anorthit	$\text{Ca Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	101,2
Kaliumalaun		541,6
Ammoniumalaun		552,2
Natriumalaun		549,2
Rubidiumalaun		551
Caesiumalaun		569,2
Thalliumalaun		550,6

Ähnliches tritt bei Sulfaten auf.³

Dagegen sind die Molekularvolumina von NH_4Cl und KJ 35,66 u. 36,66 sehr verschieden.

Wichtig ist noch die Karbonatgruppe, von welcher wir jetzt wissen, daß CaCO_3 nicht mit den übrigen im strengen Sinne isomorph ist.

CaCO_3	Calcit	36 · 87
MgCO_3	Magnesit	27 · 59
FeCO_3	Eisenspat	29 · 6
MnCO_3	Manganspat	32 · 2
ZnCO_3	Zinkspat	28 · 2

Calcit nimmt hier eine Ausnahmestellung ein, gegenüber dem Magnesit hält sich sein Molekularvolumen wie 4 : 3, vielleicht hängt dies mit vielen Unterschieden zwischen Calcit und den übrigen angeführten Karbonaten zusammen, welche nicht gestatten, jenen als mit den übrigen isomorph zu betrachten.

Ähnliches Molekularvolumen findet sich aber auch bei isodimorphen Substanzen, z. B. Bittersalz und Eisenvitriol, deren Molekularvolumina 147 und 148 sind, trotzdem sie verschiedenen Kristallsystemen angehören, ganz übereinstimmend. Ein allgemeines Gesetz läßt sich also nicht geben, aber gewisse Beziehungen doch vorhanden, welche nach W. MUTHMANN⁴ im folgenden Satz ausgedrückt sind (wobei er die Quotienten des Molekulargewichts durch die Dichte Äquivalentvolum nennt):

»Bei isomorphen Reihen beobachtet man mit einer Vergrößerung des Molekulargewichts zugleich eine Vergrößerung des Äquivalentvolumens, wenn die Elemente der Reihe sich unterscheiden, einer im periodischen System angehören; ist das letztere nicht der Fall, so steht das Molekulargewicht zum Äquivalentvolumen in gar keiner Beziehung.«⁵

¹ Sitz.-Ber. W. Akad. 1862, 45, 603. — ² Physik. Mineralogie. Wien 1868, 1. — ³ F. L. PERROT, C. R., 1890, III, 967. — ⁴ Z. f. Krist. 1894, p. 544. — ⁵ Ibid. p. 5.

Weitere Beziehungen zwischen Atomgewicht und physikalischen Eigenschaften lernen wir später kennen.

Isodimorphie.

Eine Anzahl kristallographisch verschiedener Körper hat trotz verschiedenem Kristallsystem die Eigenschaft Mischkristalle zu bilden, wie dies in der Vitriol-Gruppe u. a. zu beobachten ist. Diese Erscheinung findet teilweise in der Isodimorphie ihre Erklärung. Wenn zwei Reihen isomorpher Körper Glieder aufweisen, die in beiden Reihen vorkommen, so nennt man solche Körper isodimorph. Man kann Dimorphie einer Substanz, die sich dadurch kundgibt, daß sie isoliert in zwei verschiedenen Kristallgestalten vorkommt — eigentliche Dimorphie¹ — von jener sekundären unterscheiden, bei der die labile Kristallart nicht selbständig, sondern nur in Mischungen mit den anderen vorkommt; die Isodimorphie tritt nur in den Mischkristallen zutage, daher nennt R. BRAUNS² letztere Art von Substanzen kryptoisodimorph, und unterscheidet daher offene und versteckte Isodimorphie. In vielen Fällen läßt sich bei derartigen Mischkristallen der Beweis für diese Kryptoisodimorphie nur schwer erbringen.

Isodimorphie im Mineralreiche.

Wir haben vor allem eine Reihe von Verbindungen, deren Isodimorphie offen ist, während andere versteckte Isodimorphie zeigen, die sich nur in den Mischungen zeigt.

Zu den ersteren gehören die rhombischen und monoklinen Sulfate mit $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, die Vitriole, z. B. Bittersalz und Eisenvitriol. Ersteres zeigt eine stabile rhombische und eine labile monokline Phase, letzterer eine monokline stabile und eine rhombische labile Form.

Diese Gruppe ist durch LECOQ DE BOISBAUDRAN³ und J. W. RETGERS⁴ untersucht worden. J. W. RETGERS hat auch durch genaue Bestimmung der spezifischen Gewichte der Mischkristalle und der Komponenten gezeigt, daß nicht Mischungen aus rhombischen und monoklinen Salzen, sondern nur Mischungen rhombischer Salze unter sich einerseits und Mischungen monokliner Salze vorkommen. Die spezifischen Gewichte gleichgestaltiger Mischungen weisen eine Kontinuität auf, welche graphisch durch eine Gerade darstellbar ist.

Eine isodimorphe Gruppe ist die des Rutils, zu welcher oft auch der Zirkon gerechnet wurde; nach J. W. RETGERS⁵ ist aber Zirkon ein Doppelsalz und ZrO_2 nicht isomorph mit SiO_2 , da Zr und Si chemischen Kontrast zeigen; ZrO_2 ist eher isomorph mit ThO_2 und ZrSiO_4 mit ThSiO_4 ; in der Tat ist der Brechungsindex beider ganz übereinstimmend. Nach H. BAUMHAUER wären auch kristallographische Unterschiede zwischen Zirkon und den übrigen vorhanden, aber sie liefern nach H. TRAUBE ähnliche Ätzfiguren.

	Quadratisch	Rhombisch	Quadratisch
TiO_2	Rutil	Brookit	Anatas
SnO_2	Zinnstein	Künstlich	Künstlich
SiO_2	—	Tridymit	—
$\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$	Zirkon	—	—

Weitere Beispiele sind die Zinkblendegruppe ZnS , FeS , NiS , MnS , CdS , in welchen nicht die beiden Reihen regulär-tetraëdrisch und hexagonal-rhomboëdrisch selbständig vorkommen. Zu den isodimorphen werden auch die Modifikationen von Sb_2O_3 (regulär und rhombisch) und von As_2O_3 (regulär und monoklin) gerechnet.

¹ K. VON HAUER, Verh. d. geolog. Reichs-Anstalt Wien 1880, p. 186. — ² Chem. Miner. 204. — ³ Ann. chim. phys. 1866, 18. — ⁴ Z. f. phys. Ch. III, 1889, 534. — ⁵ N. J. f. Min. 186, Beilage, Bd. 10, 470.

H. SCHULTZE hat Mischungen zwischen dem tetragonal-hemiëdrischen fenit und dem monoklinen Krokoit hergestellt, welche für Isodimorphie PbMoO_4 und PbCrO_4 sprechen.¹ Es entstanden folgende Mischungen mit prozentualen Zusammensetzung:

	Tetragonale			Monokline	
	I	II	III	IV	V
PbMoO_4	74	66	58	27	10
PbCrO_4	26	34	42	73	90

Das Mischungsgesetz könnte daher lauten:

tetragonal 42 % PbCrO_4 — PbMoO_4 27 % monoklin.

In der Karbonatreihe hat J. W. RETGERS nachgewiesen, daß CaCO_3 mit den anderen MgCO_3 , FeCO_3 , MnCO_3 , ZnCO_3 isomorph ist, daher die früher angenommene Gruppierung der rhombischen Karbonate als isodimorph mit den rhomboëdrischen nicht aufrecht erhalten werden kann; es dürften hexagonal-rhomboëdrische labile Modifikationen BaCO_3 , SrCO_3 , PbCO_3 existieren, die mit CaCO_3 isomorphe Mischungen bilden, und die mit CaCO_3 die rhomboëdrische isodimorphe Reihe repräsentieren. J. W. RETGERS² trennt hier die Nitrate NaNO_3 , KNO_3 ganz von der Karbonatgruppe ab, was aber keineswegs einwandfrei ist, allerdings kann man sie als »morphotrope« Verbindungen betrachten.

Ein Gegenstück zu dem Verhalten von BaCO_3 und CaCO_3 liefern Salze KNO_3 und AgNO_3 , indem sie wie die erstgenannten das Salz $\text{CaBa}(\text{NO}_3)_2$ bilden; dieses ist wie der Barytocalcit monoklin, während seine Komponenten wie bei Barytocalcit rhombisch sind. Die Komponente KNO_3 ist mit CaCO_3 (Aragonit) entweder morphotrop oder isomorph, während die beiden Nitrate isodimorph sind; die Kristalle zeigen aber gewisse kristallographische Ähnlichkeiten. Nach A. ARZRUNI liegen hier morphotrope Beziehungen vor.

Pyroxengruppe.

Bei Pyroxen, Olivin vermutet J. W. RETGERS versteckte Isodimorphie und Doppelsalzbildung, indem er Diopsid $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ als solches auffaßt, dieser nach ihm mit CaSiO_3 , MgSiO_3 nicht isomorph sein. Isomorph sind jedoch MgSiO_3 und FeSiO_3 , welche im monoklinen System kristallisieren, CaSiO_3 dimorph, monoklin und hexagonal, in Mischungen mit MnSiO_3 triklin. MnSiO_3 (Rhodonit) ist triklin, mischt sich mit monoklinen Pyroxen und mit CaSiO_3 wären also hier die Verbindungen von MgSiO_3 mit CaSiO_3 Doppelsalze.

Zwischen den Doppelsalzen und den einfachen nimmt J. W. RETGERS³ morphotrope Beziehungen an; dabei zeigen aber alle jene Salze übereinstimmende morphologische Eigenschaften, wie dies sonst nur bei isomorphen der Fall ist. Nicht ganz aufgeklärt ist die Olivingruppe: Forsterit (Mg_2SiO_4), zeigt gegen die anderen kristallographische Abweichungen.⁴ K. THADÉE⁵ glaubt an Dimorphie des Magnesium- und Eisenoxydulsilikates in den Mineralien der Olivin-Gruppe. Der Monticellit könnte als Doppelsalz aufgefaßt werden ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) oder als isomorphe Mischung; ohne Darstellung von Mischkristallen läßt die Frage kaum lösen, nachdem aber auch andere Mischungen von Ca_2SiO_4 und Mg_2SiO_4 vorkommen, so dürfte eher isomorphe Mischung vorliegen.

Isodimorphe Mischungen.

Wenn zwei nicht in gleicher Symmetrieabteilung kristallisierende Substanzen z. B. Bittersalz und Eisenvitriol Mischkristalle bilden, hat man eine isodimorphe Mischung.

¹ Wulfenit PbMoO_4 und Scheelit CaWO_4 sind nach J. W. RETGERS wahrscheinlich isodimorph und nicht isomorph. Z. f. phys. Ch. XII, p. 526. — ² N. J. f. Min. 1889 I, 1. — ³ Z. f. phys. Ch. XVI, 1895, 615. — ⁴ M. BAUER, N. J. f. Min. 1887, I, 1. — ⁵ Z. f. phys. Ch. 26, 1896, 71.

chung anzunehmen, da isomorphe Mischungen nur innerhalb derselben Symmetrie-
 se möglich sind. Jede der betreffenden Verbindungen ist dimorph und zeigt
 eine stabile und eine labile Form. Es mischen sich nun die an A reichen
 stabilen Kristalle mit der labilen Form von B und umgekehrt. Solche isodimorphe
 Mischungen hat J. W. RETGERS vielfach hergestellt, im Mineralreich scheinen aber
 solche nicht gerade häufig zu sein, oder sie treten nur so auf, daß die eine
 Substanz in kleinen Mengen sich beteiligt, also kryptodimorph auftritt; in diesem
 Falle beobachtet man natürlich, daß die vorherrschende Substanz der in ge-
 ringerer Menge vorkommenden ihre Kristallform aufdrängt.

Auch unter den Mineralien wären also isodimorphe Mischkristalle zu nennen:
 die von KAlSi_3O_8 und $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, solche Mischungen von Kalifeldspath und Natron-
 feldspath, die aber nur eine beschränkte Mischungsreihe bilden, sind sehr häufig, ferner
 gehören hierher die blei- und zinkhaltigen Aragonite,¹ die Mg-haltigen Calcite,
 die Ca- und chromhaltigen Wulfenite, die molybdänhaltigen Scheelite, möglicher-
 weise die SiO_2 -haltigen Braunite. Wie es mit dem Arsenkiese steht, ob er ein
 Doppelsalz FeAsS oder eine Mischung von FeS_2 und FeAs_2 ist, dürfte noch
 nicht aufgeklärt sein.²

In vielen Fällen isodimorpher Mischung ist die eine labile Komponente
 gar nicht oder nur unvollkommen bekannt, oder es sind zwei Komponenten nicht
 vollständig bekannt, hier ist der Beweis der isodimorphen Mischung erst zu
 führen, dies ist durch J. W. RETGERS vermittelt der spezifischen Gewichte in vielen
 Fällen wie bei den Vitriolen durchgeführt worden, so bei der scheinbaren Mischung
 rhombischen Bittersalzes und monoklinen Eisenvitriols; trägt man die spezifischen
 Volume als Ordinaten, die Gewichtsprocente als Abszissen auf, so bekommt man
 zwei voneinander unabhängige Gerade.

Die Mischungsreihe wird nach J. W. RETGERS durch den Maximalgehalt der
 labilen Bestandteile in den Mischkristallen in Gewichtsprozenten ausgedrückt. Bei
 dem eben erwähnten Beispiel der isodimorphen Mischung von Bittersalz und
 Eisenvitriol würde die Labilität der instabilen Modifikation ausgedrückt durch:
 monokline $54 \cdot 07\%$ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $18 \cdot 78\%$ rhombisch.

Unter den Elementen sind namentlich die Mischkristalle von S und Se,
 welche von W. MUTHMANN³ untersucht wurden, bemerkenswert; es wurden
 zweierlei Mischkristalle des monoklinen Systems dargestellt, die einen Misch-
 kristalle enthalten bis zu 95% Selen und stimmen mit der monoklinen Modi-
 fikation des Selens überein, während die anderen der dritten monoklinen Modifi-
 kation des Schwefels gleichen. Rhombischer Schwefel bildet bis zu 35% Selen-
 gehalt rhombische Mischkristalle mit Selen.

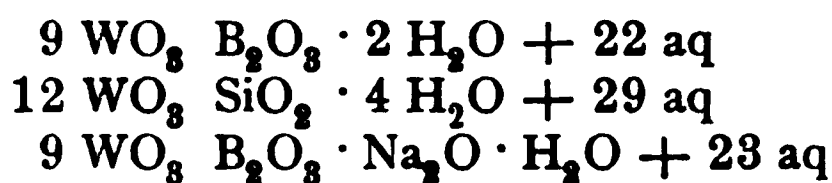
Bezüglich der kristallinen Mischungen des Schwefelselen betrachtet sie
 B. RINGER⁴ als isomorphe Mischungen, B. RATHKE⁵ jedoch als solche von mindestens
 zwei Verbindungen des Schwefels und Selens, man bekommt nicht identische
 Lösungen, wenn man einerseits Mischkristalle von S und Se, andererseits jedes
 Element für sich in entsprechender Menge in CS_2 löst.

Isodimorphe Mischung und Doppelsalzbildung. J. W. RETGERS wollte
 Doppelsalzbildung nicht bei isomorphen Körpern anerkennen. Dagegen haben
 wir bei isodimorphen Mischungen außer den mit vorwiegender Komponente A
 und den mit vorwiegender Komponente B ein außerhalb der Mischungsreihen
 fallendes Doppelsalz. Die Verhältnisse wurden von J. W. RETGERS bei KNO_3 rhom-
 bisch und AgNO_3 rhombisch, die, wie er durch die spezifischen Gewichte nach-
 wies, nicht isomorph, sondern isodimorph sind, studiert; beide bilden ein mono-
 klines Doppelsalz KAgN_2O_6 .

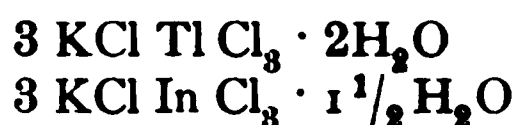
¹ H. TRAUBE, Z. f. Krist. 1889, 15, 410. — ² Vergl. A. ARZRUNI, l. c., p. 208. —
³ Z. f. Krist. 1890, 17, 337. — ⁴ Z. f. anorg. Chemie 32, 1902, 183. — ⁵ Berl. Ber. 36,
 1903, 596.

Massenisomorphie. Durch DANIEL KLEIN¹ wurde dieser Begriff eingeführt. Zwei isomorphe Verbindungen können entweder ähnliche chemische Konstitution haben oder sie sind zumeist aus denselben Elementen oder analogen chemischen Elementen zusammengesetzt. Erstere zeigen Konstitutionsisomorphie, letztere Massenisomorphie, diese kommt nur vor bei Körpern, welche bis zu zwei bis drei Einheiten dieselbe prozentische Zusammensetzung haben, z. B. Bor-wolframsauren Salzen etc.

D. KLEIN² machte die Mischbarkeit in allen Verhältnissen von



sowie einiger anderer ähnlicher Körper bekannt. Ähnliches war von MARIGNAC³ bei Doppelfluortitanaten und Oxyfluordoppeltitanaten des Niobs und Wolframs sowie anderen Salzen festgestellt und auch Fock⁴ zeigte, daß Kristalle von verschiedenem Wassergehalt wie



die er für isodimorph hält, zusammen kristallisieren.

Ähnliches tritt bei manchen organischen Salzen ein.⁵ A. JOHNSON, welcher die ausführliche Literatur wiedergibt, vergleicht mit den genannten Salzen die Mineralien Boleit $3[\text{PbCl}(\text{OH}) \cdot \text{CuCl} \cdot \text{OH}] \text{AgCl}$ und Cumengeit $\text{PbCl}_2 \cdot \text{CuO} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, welche miteinander Verwachsungen bilden. Eine Erklärung jener Mischungen zu geben, ist schwierig, sind es isomorphe oder isodimorphe oder morphotrope Mischungen, oder ist die Erklärung A. Focks annehmbar, daß jede der betreffenden Substanzen verschieden große physikalische Moleküle bildet? In denjenigen der einen Substanz würde die andere einige chemische Moleküle durch ihre eigenen ersetzen.

Wenn nun einerseits ganz reine Verbindungen ohne isomorphe Beimengung ziemlich selten sind, so sind andererseits in der Natur Beispiele von ununterbrochener Mischungsreihe im ganzen selten. Es scheinen die Bedingungen zur Erzeugung einer solchen seltener zu sein, denn die in der Natur vorkommenden Alaune und Vitriole, die wir künstlich in allen Mischungsverhältnissen kristallisiert herstellen können, sind zumeist ziemlich rein und ungemischt. Es scheint, daß auch dort, wo die ununterbrochene Mischungsreihe vorkommt und jedenfalls auf künstlichem Wege hergestellt werden kann, doch gewisse Typen häufiger vorkommen, wie sich in der Plagioklasreihe am leichtesten der Labradorit bildet.

Trotzdem die reinen Endglieder einer isomorphen Mischungsreihe oft unbekannt sind, so kann man doch in vielen Fällen aus der schwankenden Zusammensetzung dieser auf eine solche schließen und in vielen Fällen auch ableiten, wenn die Endglieder nur geringe Mengen einer zweiten Verbindung enthalten; bei Granat, Augit, ist dies auch leicht zu beweisen, während in anderen Fällen, wenn auch solche Mischkristalle fehlen, die ganz vorwiegend aus einem Endglied bestehen, die Aufstellung ihrer Formel hypothetischer wird, wie bei Glimmern, Chabasit, Harmotom.

Schichtkristalle und schaliger Bau.

Wenn man einen Kristall in eine gesättigte Lösung einer isomorphen Substanz bringt, so löst er sich anfangs etwas auf, wächst dann aber wie in seiner eigenen Lösung weiter, diese Eigenschaft ist teilweise auch nichtisomorphen Körpern

¹ Bull. soc. min. V, 1882, 260. — ² Bull. soc. min. 1879, p. 91. — ³ Ann. chim. phys. 69, 1863, 5. — ⁴ Z. f. Krist. 6, 1881, p. 171. — ⁵ Vergl. W. MUTHMANN, Z. f. Krist. 19, 1891, p. 357.

so daß sie kein sicheres Kriterium für Isomorphie abgibt. In der Natur kommen solche Schichtkristalle häufig vor, z. B. bei Turmalin, Augit; hierher gehören auch die Kristalle mit schaligem Bau, welche wir bei Plagioklasen, Augiten, Hornblenden beobachtet haben. Während wir bei Alaunen, Vitriolen solche Schichtkristalle durch Einhängen eines fertigen Kristalls in die Lösung des isomorphen Körpers erhalten, tritt in der Natur der umgekehrte Fall ein, die Lösung verändert sich allmählich, dann erhält man Kristalle von schaligem Bau, die oft nur durch die Farbe verschieden sind. Bei Plagioklasen, welche aus Schmelzen entstehen, ebenso bei Olivinen und Augiten ist der innere Kern aus der schwerer schmelzbaren Substanz gebildet. Bei Turmalinen, welche aus heißer, langsamer Lösung unter Druck entstanden sein dürften, sieht man oft rosafarbenes Rutilturmalin von eisenoxydulreicherem, grünem umschlossen.

E. SOMMERFELDT¹ äußert sich über das Wachstum isomorpher Mischkristalle dahin, daß bei isomorphen Mischkristallen das Wachstum in Schichten von stets gleichbleibender prozentischer Zusammensetzung fortschreitet, so lange die thermodynamischen unabhängigen Variablen: Konzentration der flüssigen Phase, Druck, Temperatur als annähernd konstant betrachtet werden dürfen; nur bei adsorptionsfähigen Mischkristallen kann unter diesen Umständen eine Zonarstruktur zu Stande kommen. Bei isomorphen Mischkristallen kann letztere nur durch die Veränderungen des Lösungsmittels oder durch beträchtliche Schwankungen von Druck und Temperatur bewirkt werden.

Diffusion in festen Körpern.

Diese Schichtkristalle des Mineralreiches sind noch in anderer Beziehung von Wichtigkeit. Betrachtet man sie mit VAN'T HOFF als feste Lösungen, so läßt sich nach letzterem die Möglichkeit der Diffusionsfähigkeit vorliegen. Trotzdem aber solche Bildungen viele Jahrtausende miteinander in Berührung sind, so sind die Grenzen auch heute noch haarscharf und trotzdem ja Umwandlungen der Kristalle durch äußere Einflüsse möglich sind, hat man an jenen Grenzen niemals eine Veränderung wahrgenommen, es scheint also hier keine Spur von Diffusion stattgefunden zu haben.

Bezüglich der Diffusion in festen Lösungen, vergl. auch O. LEHMANN flüssige Kristalle p. 171; er spricht sich gegen die Diffusion aus.

W. SPRING² ist der Ansicht, daß durch seine Versuche bewiesen ist, daß feste Körper im festen Aggregatzustand durch sehr großen Druck ineinander diffundieren können und daß sie feste Lösungen bilden. Der Grad der Diffusion ist sehr verschieden, bei isomorphen Mischkristallen ist er sehr klein. J. W. RETGERS³ glaubt, aus den Versuchen von H. VATER, welcher die Permeabilität von Calcitkristallen für Farbstoff behauptete, schließen zu können, daß die Diffusion fester Körper in feste möglich sei.

Parallele Verwachsungen.

Nicht in eine Reihe mit isodimorphen Mischungen dürfen jene Mischungen gestellt werden, bei denen es sich um parallele Verwachsungen von Körpern handelt, die oft im Kristallsystem verschieden auch geringe chemische Ähnlichkeit besitzen, seltener gar keine Beziehung zeigen. Solche kommen auch bei Körpern vor, die im Verhältnisse der Dimorphie stehen, z. B. bei Calcit und Aragonit, Augit und Hornblende, bei Albit (Na, K) AlSi_3O_8 und Orthoklas (K, Na) AlSi_3O_8 , die vielleicht im Verhältnisse der Isodimorphie stehen, dann

¹ N. J. f. Min. 1902, II, 62. — ² Bull. Ac. roy. de Belgique 1899, N. 12. W. SPRING leit trockene, pulverige Kreide durch 17 Jahre in einer Schraubenpresse und beobachtete, daß dieselbe unter dem Einflusse des Druckes einen muscheligen Bruch erhielt, die Kreide ist ockerfarben geworden, die Härte ist außen die des Marmors. — ³ Z. f. phys. Ch. XII, 535. 1893.

aber bei chemisch sehr entfernten Körpern, wie bei dem triklinen Cyanit dem rhombischen Staurolith.

Wie es mit den von O. LEHMANN¹ und WAKKERNAGEL beschriebenen heterogener Art verhält, ist noch ungewiß. Letzterer hat Bleinitrat orientierten Alaun, Alaun auf Borazit erhalten.

M. L. FRANKENHEIM² erwähnt, daß aus Jodkalium orientierte Kristalle erhalten werden, wenn als Unterlage Glimmer genommen wird, ebenso bei Natrium auf Gyps.

K. VON HAUER³ meint, daß derartige Überwachsungen ein untrügliches Kriterium für eine kristallographische Verwandtschaft geben, die auf dem Wege der kristallographischen vergleichenden Bestimmung nicht mit gleicher apodiktischer Sicherheit sich vermitteln läßt, da die gleiche Form und ähnliche Zusammensetzung nicht in allen Fällen sie verbürgt.

Man vergißt jedoch dabei, die Löslichkeit in Betracht zu ziehen. Tatsächlich ist, daß auch ein nicht isomorphes Salz in der Lösung eines anderen Kristalls wachsen kann, wie K_2SO_4 in der Lösung von $KNaSO_4$, sowie $NaNO_3$ auf $CaCO_3$, welche allerdings von manchen Forschern für isomorphe angesehen werden.

G. BODLÄNDER ist geneigt, auch die regelmäßigen Verwachsungen wechselseitigen Durchdringungen von Eisenglanz, Rutil oder von monoklinen oder triklinen Feldspaten zu den Adsorptionen zu rechnen (l. c., p. 90).

O. MÜGGE hat die regelmäßigen Verwachsungen bezüglich der chemischen Verhältnisse geprüft, es scheint doch eine gewisse Ähnlichkeit mit isomorphen Mischungen insofern zu bestehen, als bei parallelen Verwachsungen teilweise chemische Ähnlichkeit zu beobachten ist, z. B. bei Boleit-Cumengeit, Chloinit-Humit, Glimmer-Chlorit, Kalkspat-Barytocalcit, Orthoklas-Plagioklas u. a.

In den allermeisten regelmäßigen Verwachsungen enthalten beide Komponenten ein gleiches Atom oder eine gleiche Atomgruppe, wofür O. MÜGGE⁴ Beispiele gibt, jedenfalls wird regelmäßige Verwachsung dadurch begünstigt, wenn die Komponenten gleiche Atome oder Atomgruppen enthalten, allerdings kommen Ausnahmen vor.

Das ist auch der Grund, warum regelmäßige Verwachsungen bei polymorphen Substanzen besonders häufig sind und es erscheinen daher isomorphe Verwachsungen als Spezialfall der Verwachsungen überhaupt. Es gibt auch Übergänge beider Arten von Verwachsungen. Immerhin ist ein Vergleich beider von Interesse.

Darstellung von isomorphen Mischkristallen.

Zum Studium der isomorphen Körper ist die Herstellung des wichtigsten Kriteriums für Isomorphie, der Reihe von isomorphen Mischkristallen, unerlässlich, da die physikalischen Eigenschaften derselben jedenfalls von der größten Wichtigkeit sind, ferner ist aber der Vergleich der Lösungen resp. Schmelzen mit denen aus ihnen entstehenden Mischkristallen, welcher früher wenig beachtet wurde, nach den neueren Forschungen notwendig.

Der bequemste Weg zur Herstellung⁵ von Mischkristallen ist der Weg der Mischung von Lösungen, auch auf dem Wege des Schmelzflusses kann man künstliche Mischkristalle erhalten und sind für den Mineralogen und Petrographen namentlich die von F. FOUQUÉ und A. MICHEL-LÉVY dargestellten Plagioklas von Wichtigkeit gewesen, doch ergab es sich, daß alle in der Natur vorkommenden oder überhaupt möglichen Mischungen auf diese Weise nicht hergestellt werden können (vergl. p. 47), da gewisse Mischungen, wie Labrador sich viel leichter

¹ Molekularphysik I, 410. — ² KARSTENS Archiv für Naturlehre 1825, V, 2. — ³ Sitz. Ber. d. Wiener Ak. 1860, 39, 439, Verhandl. geolog. Reichsanstalt 1877, 1878, 1880. — ⁴ N. J. für Min. Beil., Bd. 16, 1903, 460. — ⁵ Darüber siehe A. FOCK, Z. f. Krist. 1897, 28.

en; die sauren Plagioklase werden sich leichter aus wässrigen Lösungen bei erer Temperatur unter Druck herstellen lassen.

D. J. HISSINK¹ stellte aus geschmolzenen Mischungen von KNO_3 und NaNO_3 Mischkristalle her, sie weisen eine Lücke von etwa 24% bis 85% Mol. KNO_3 (bei 218°). Es können also Substanzen, die aus Lösungen getrennt kristallisieren, durch Zusammenschmelzen Mischkristalle bilden, also wie auch der umgekehrte Fall möglich ist.

Auch durch Sublimation kann man isomorphe Mischkristalle erhalten, G. BRUNI und M. PADOA² gezeigt haben, indem sie Quecksilberiodid und Jod gleichzeitig sublimieren ließen; die Methode empfiehlt sich besonders für Substanzen, für die es kein Lösungsmittel gibt.

Im allgemeinen wächst mit dem Grade der Isomorphie die Mischbarkeit.

Nach J. W. REIGERS haben wir bei der Mischbarkeit zweier Verbindungen drei Fälle zu unterscheiden:

1. Es bildet sich eine ununterbrochene Mischungsreihe. Die physikalischen Eigenschaften gleichen sich in der Mischungsreihe stetig und sind additiv.
2. Beschränkte Mischbarkeit, auch hier sind die Eigenschaften additive.
3. Beschränkte Mischbarkeit bei Auftreten von Isodimorphie, die Lücke in der Mischungsreihe ist klein.
4. Beschränkte Mischbarkeit mit großer Lücke in der Mischungsreihe, die Verbindungen sind isodimorph.
5. Mischbarkeit mit Doppelsalzbildung in der Mitte der Reihe, dieses Doppelsalz mischt sich keinem der einfachen Salze. Die Lücke ist gewöhnlich sehr groß. Beispiel: Calcit (CaCO_3) und Magnesit (MgCO_3) geben das Doppelsalz Dolomit MgCaC_2O_6 , welches man früher für eine isomorphe Mischung hielt, es hat sich aber gezeigt, daß CaCO_3 nicht mit Dolomit isomorph ist, da letzterer einer anderen Symmetrieabteilung angehört.

6. Keine merkliche Mischbarkeit mit oder ohne Doppelsalzbildung.

Bei Mineralien fehlt zum Nachweise der Isomorphie gerade einer der wichtigsten Belege, der experimentelle der Mischbarkeit, und da eine kontinuierliche lückenlose Mischungsreihe wie bei den Plagioklasen nur bei wenigen isomorphen Verbindungen des Mineralreiches zu konstatieren ist, so läßt sich auch die verlangte Konstatierung der kontinuierlichen Änderung der physikalischen Eigenschaften innerhalb der Mischungsreihe nur schwer erlangen, es ist daher bei Mineralen oft eher Isomorphie zu vermuten, aber schwer mit Sicherheit nachzuweisen. Ist eine sprungweise Änderung der physikalischen Eigenschaften anzunehmen, so wird man eher Isomorphie auszuschließen haben.

Es wären daher in manchen Fällen, wo bei Mineralgruppen Isomorphie vermutet wird, aber nicht nachweisbar ist, derartige Mischversuche zu machen, z. B. in der Karbonatgruppe, bei Silikaten. Aus Schmelzen gelingt es aber nicht immer, die Mischungen, die möglich sind, herzustellen, so erhielten F. FOUQUÉ und MICHEL-LÉVY nicht alle Mischungen, sondern vorzugsweise Labrador, dann Oligoklasen, die eben die stabilsten Mischungen sind, die ja auch in der Natur die häufigsten sind. Trotzdem könnten in vielen Fällen, z. B. zur Lösung der Olivine, solche Mischungen herangezogen werden.

Die Eigenschaften isomorpher Mischkristalle.

Geometrische Eigenschaften. Es war zu erwarten, daß die Winkel in Mischkristallen, resp. deren kristallographische Konstanten, sich proportional der chemischen Zusammensetzung ändern; dies tritt auch meistens ein, aber

¹ Z. f. phys. Ch. XXXII, p. 562. — ² Atti. R. Accad. dei Lincei, 1902, 565.

es gibt von dieser Regel wohl auch Ausnahmen. Eine Bestätigung d zeigen die Karbonate von MgCO_3 und FeCO_3 .¹

Durch die Untersuchung H. DUFRETS² an Mischungen von MgSO_4 und $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ist nachgewiesen, daß eine Kontinuität in geometrischer chemischer Beziehung bei den Mischkristallen besteht; die graphische Darstellung ergibt bei ihnen eine gerade Linie. Es liegt im allgemeinen die Grundkomponenten der Mischung zwischen denen der Bestandteile. Ausnahmen von dieser Regel kommen aber, wie bei verschiedenen Mineralgruppen, z. B. den Plagioklasen, einzelnen Karbonaten u. a. vor; bei den Mischungen von KClO_4 und NaClO_4 wie es P. GROTH³ bewies. Der Grund dürfte in der großen Verschiedenheit der Löslichkeit dieser Salze liegen. Sie können, wie bei diesen tatsächlich beobachtet, sogar Winkel zeigen, welche über die der Mischkristalle hinausgehen. Zur Erklärung dieser anomalen Erscheinung kann vielleicht die Tatsache gezogen werden, daß zumeist die kristallographische Ausbildung der Mischkristalle weniger vollkommen ist als die der sich mischenden Grundverbindungen. Sind die Mischkristalle nur Aggregate, oder sie zeigen, wie bei den Karbonaten, Krümmungen, sie können oft auch Störungen in der Kristallisation zeigen. Im allgemeinen sind die Mischkristalle weniger gut und kleiner als die Komponenten ausgebildet.

Spezifisches Gewicht isomorpher Mischkristalle.

Wenn isomorphe Mischkristalle physikalische Gemische sind, so sind viele Eigenschaften derselben additive sein, dies wird namentlich bei dem Volumen zu beobachten sein, man wird keine Kontraktion, aber auch keine Dilatation bei der Mischung der Kristalle beobachten.

Die spezifischen Volumina der Mischkristalle von Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat zeigen in der Tat nach den Untersuchungen von J. W. RETGERS⁴ keine Veränderung.

Schon 1864 wies G. TSCHERMAK nach, daß das spezifische Gewicht der Mischkristalle eine Funktion der spezifischen Gewichte der Komponenten ist. Es seien m und n die im Mischkristall vorhandenen Grammoleküle zweier Komponenten mit den Molekulargewichten A und B , M und N ihre Molekulargewichte und ist das spezifische Gewicht des Mischkristalls δ , so hat man nach der Mischungsregel

$$\delta = \frac{m A + n B}{m M + n N}.$$

Man kann das spezifische Gewicht der Mischkristalle aus ihrer chemischen Zusammensetzung berechnen und umgekehrt. Besser ist es noch, das spezifische Volumen anzuführen: $\omega = \frac{1}{\delta}$.

J. W. RETGERS hat genaue Untersuchungen der spezifischen Gewichte isomorpher Mischkristalle vorgenommen, es ergab sich folgendes Gesetz:

»Bei isomorphen Mischungen herrscht Proportionalität zwischen spezifischem Gewicht (resp. spezifischem Volum) und chemischer Zusammensetzung.«

Bei Körpern, welche sich vollkommen mischen, erhält man beim Auftragen der Gewichtsprocente als Abszissen und der spezifischen Volumina als Ordinate eine gerade Linie, die bei lückenloser Mischungsreihe natürlich nicht unterbrochen ist; bei beschränkter Mischbarkeit besteht die Linie aus zwei Stücken, wo

¹ J. W. RETGERS macht auf den ähnlichen Kristallhabitus isomorpher Körper aufmerksam. — ² Bull. soc. min. 1889, XII, 22. — ³ Pogg. Ann. 1868, 133, 193. — ⁴ Z. f. ph. Chem. V, VI, VIII.

Fortsetzung des andern bildet.¹ Für das Gesetz hat J. W. RETGERS folgenden Ausdruck gebraucht

$$\omega = \frac{\omega_2 - \omega_1}{100} m_2 + \omega_1,$$

das spezifische Volumen des Mischkristalls ω und die seiner Komponenten ω_1, ω_2 bezeichnet werden; die chemische Zusammensetzung wird in Gewichtsprozenten m_2 und $100 - m_2$ für die beiden Komponenten ausgedrückt. Verwendet man die spezifischen Gewichte δ , so erhält man

$$\delta = \frac{\delta_2 - \delta_1}{100} v_2 + \delta_1,$$

δ_1 und δ_2 die spezifischen Gewichte der Komponenten sind ($100 - v_2$) und v_2 die Volummengen sind.

G. WULFF² hat diesen Ausdrücken eine etwas andere Form gegeben, indem $100 = m_1 + m_2$ resp. $100 = v_1 + v_2$ setzt, dann werden die Formeln

$$\begin{aligned}\omega(m_1 + m_2) &= m_1 \omega_1 + m_2 \omega_2 \\ \delta(v_1 + v_2) &= v_1 \delta_1 + v_2 \delta_2.\end{aligned}$$

Die Masse der Mischung $\delta(v_1 + v_2)$ ist gleich der Summe der Massen der sich mischenden Komponenten (Formel II), dagegen sagt Formel I aus, daß das Volum der Mischung der Summe der Volumes der Komponenten gleich ist. J. W. RETGERS zieht es vor, die Proportionalität im spezifischen Gewicht in Volumprozenten auszudrücken; ob andere skalare Eigenschaften ebenfalls dieser Formel folgen, wie C. VIOLA (s. Nachtrag) meint, ist noch zu beweisen.

Die optischen Eigenschaften isomorpher Mischkristalle.

Wir wissen, daß bei isomorphen Mischungen die Farbe sich proportional ändert, wenn eine der Komponenten farblos, die andere farbig ist, wie bei Mischungen von Chromalaun und Kalialaun oder bei den Vitriolen; die Änderung ist kontinuierlich bei einer Reihe von Mischkristallen und kann zum Nachweis der Isomorphie benützt werden.³

Wichtige Untersuchungen sind für die Brechungsquotienten isomorpher Mischungen ausgeführt worden, insbesondere von H. DUFET, E. MALLARD, G. BOUFFÉ; dabei ergab sich die Gesetzmäßigkeit: Die Differenzen zwischen Brechungsexponenten einer Mischung zweier isomorpher Salze und den Brechungsexponenten der Komponenten verhalten sich wie die Anzahl der in der Mischung enthaltenen Äquivalente beider Salze. Es seien N, n, n' die Brechungsexponenten der Mischung und der beiden Komponenten, p, p' die Molekulargewichte der Komponenten, so hat man

$$N = \frac{pn + p'n'}{p + p'}.$$

Trägt man die Molekulargewichte auf die Abszissenachse, die Brechungsexponenten auf die Ordinatenachse auf, so ist die Kurve eine Gerade, wie dies für die Salze $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ durch H. DUFET bewiesen wurde.

Diese Gesetzmäßigkeit steht im Zusammenhange mit dem J. H. GLADSTONE-Gesetze über das spezifische Brechungsvermögen. Auch an den Winkeln der optischen Achsen bestätigt es sich und stimmen Berechnung und Beobachtung überein bis auf 20'.

¹ Z. f. phys. Chem. III, 1889, 524. — ² Z. f. Krist. 36, 1, 1902. — ³ J. W. RETGERS, Z. f. phys. Chem. VIII, 1891, 6.

E. MALLARD hat einen etwas verschiedenen Ausdruck für den Zusammenhang zwischen Brechungsquotienten der Mischkristalle und dem Menger und den Brechungsquotienten der Komponenten. A. LAVENIR¹ leitete die Brechungsquotienten der Seignettesalze und deren Mischkristalle nach Formel ab. Es seien n_x, n_y, n_z die Hauptbrechungsquotienten der Mischung, n'_x, n'_y, n'_z bzw. n''_x, n''_y, n''_z die der Komponenten, so hat man:

$$\begin{aligned} n_x &= K' n'_x + K'' n''_x \\ n_y &= K' n'_y + K'' n''_y \\ n_z &= K' n'_z + K'' n''_z \\ K' + K'' &= 1. \end{aligned}$$

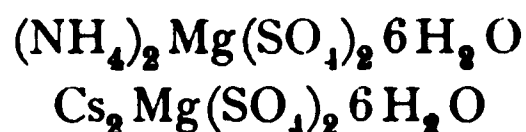
Mit Hilfe dieser Formeln lassen sich aus dem beobachteten V optischen Achsen die in den Mischungen enthaltenen Mengen beider rechnen. Die Übereinstimmung ist eine ziemlich angenäherte, wenn rechnete und beobachtete Werte vergleicht.

G. WULFF kommt zu dem Resultat, daß parallel einer optischen einen Kristalls die Größe der Doppelbrechung des Mischkristalls proportional der Menge und Größe der Doppelbrechung des anderen Kristalls ist.

Daneben hat auch ausgehend von der E. MALLARDSchen Formel F. W. die optischen Konstanten der Mischkristalle bei den Komponenten berechnet, wobei er nachwies, daß speziell die Auslöschungsschiefen der Mischung denen der Komponenten liegen.

M. SCHUSTER³ hat die Lage der optischen Elastizitätsachsen der Klasse festgestellt; aus derselben läßt sich das Mischungsverhältnis Albit und Anorthit feststellen. Ähnliches ist für die Olivinreihe von gefunden worden. Der Achsenwinkel in der Bronzitreihe und der D wächst nach G. TSCHERMAK⁵ mit dem Eisengehalt. Ähnliches tritt anderen Pyroxenen ein.⁶

Bei der Untersuchung der optischen Eigenschaften der isomorphen



kam G. WULFF⁷ zu dem Resultat, »daß die Brechungsquotienten der Mischkristalle den Volumen der sich mischenden Kristalle proportional sind.«

Für die Plagioklasse kommt G. WULFF zu dem Resultat, daß diese isomorphe Reihe bilden, weil sie jenen Gesetzen nicht folgen, obwohl qualitativ sehr nahe kommen.

G. BODLÄNDER⁸ untersuchte die Beziehungen des Drehvermögens polarisierender Mischkristalle zu ihrer Zusammensetzung, und er fand Proportionalität der chemischen Zusammensetzung und des Drehvermögens. läßt sich der Zusammenhang graphisch durch eine Gerade darstellen; wenn das spezifische Drehungsvermögen des Mischkristalles und der Komponenten so ergibt sich bei Beimengung von m Molékularprozenten des einen S

$$C = \frac{mc + (100 - m)c'}{100}$$

¹ Bull. soc. min. 17, 1894, 123. — ² Bull. soc. min. 1896, Bd. 19, 169. — Mitt. III, 1880, 167. — ⁴ G. TSCHERMAKs Min.-petr. Mitt. 18, 1900. — ⁵ G. 7 mineral. Mitt. 1871, I. — ⁶ C. DOELTER, N. J. f. Min. 1885. — ⁷ Z. f. Krist. 30 — ⁸ Inaugural-Dissertation, Breslau 1884.

Schmelzpunkte isomorpher Mischkristalle.

Im allgemeinen verhalten sich die isomorphen Mischungen nicht so wie meisten Körper, bei denen durch Zusatz einer Substanz der Schmelzpunkt erniedrigt wird; sondern es liegt der Schmelzpunkt eines Mischkristalls zwischen den Schmelzpunkten der Komponenten; wie wir im Kap. XII sehen werden, gibt es auch nicht-isomorphe Silikate, welche sich ähnlich verhalten. Die Erstarrung eines Gemisches kann entweder homogen sein, wenn sich ein einheitlicher fester Körper bildet, oder inhomogen, wenn mehrere Komponenten sich absondern. F. KÜSTER¹ fand 1890 für die isomorphen Mischungen eine Abweichung von dem RAOULTSchen Gesetze, er glaubte damals für dieselben homogene Erstarrung und Schmelzfluß annehmen zu müssen, und kam auch zu dem Resultat, daß der Schmelzpunkt aus den Schmelzpunkten der Komponenten mit der Mischungsregel berechenbar ist.

Später hat F. W. KÜSTER² neue Untersuchungen über diesen Gegenstand angestellt und formuliert ihre Resultate folgendermaßen.

1. Die Schmelzpunkte isomorpher Mischungen bilden eine physikalische Eigenschaft rein additiver Natur wie die spezifischen Gewichte. 2. Schmelzflüsse isomorpher Gemische erstarren im allgemeinen nicht ganz homogen, in denen Ausscheidungen herrscht die Substanz mit höherem Schmelzpunkt etwas vor. Bei sehr naheliegenden Schmelzpunkten aber diejenige mit größerem Kristallisationsvermögen.

In einer Arbeit über feste Lösungen folgert G. BODLÄNDER,³ daß die Schmelzpunktserniedrigung sich nicht aus den Lösungsgesetzen ergibt, daß also die Gesetze für isomorphe Mischungen keine Geltung haben; wenn sie anwendbar wären, müßte man das Molekulargewicht des festen Lösungsmittels, aus der Löslichkeitsänderung des Lösungsmittels bestimmen können. G. BODLÄNDER glaubt, daß schon in der Lösung die isomorphen Stoffe zum Teil zu komplexen Mischmolekülen zusammengetreten sind.

H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM⁴ beschäftigt sich mit dem Gleichgewicht zwischen Mischkristallen und ihrem Schmelzfluß, er unterscheidet dabei drei Fälle:

- A. Die Mischkristalle bilden eine ununterbrochene Reihe von 0—100%.
- B. Die beiden Stoffe sind nicht in allen Verhältnissen mischbar, die Mischungslücke bildet eine Lücke.
- C. Die beiden Stoffe erstarren zu verschiedenen Kristallarten.

Als Ausgangspunkt gilt das J. W. GIBBSsche Gleichgewichtsprinzip: Ein System aus mehreren Stoffen stellt sich derart ins Gleichgewicht bei gegebenem Druck, daß die freie Enthalpie ein Minimum ist. Bezüglich der graphischen Darstellung ist namentlich die Arbeit von A. C. VAN RIJN VAN ALKEMADE zu berücksichtigen.⁵

Ein System von Körpern, welches sich unter einem gegebenen Druck befindet, strebt einem Gleichgewichtszustande zu, in welchem die J. W. GIBBSsche Funktion $\zeta = \varepsilon - T\eta + pv$ ein Minimum ist (ε Energie, η Entropie, T Temperatur und v Volumen). Wenn das System aus koexistierenden Phasen besteht, muß die Summe der für jede einzelne Phase bestimmten ζ -Werte ein Minimum sein, und bezieht sich dieses Minimum auf eine Vergleichung mit anderen Zuständen dieses Systems, welche nur unendlich kleine Abweichungen von dem betrachteten Zustande zeigen. Wenn man von den verschiedenen Zuständen des Systems, denen ein Minimum von ζ zukommt, den nimmt, für welchen ζ den kleinsten Wert hat, so ist dieser für die gegebene Temperatur und den gegebenen Zustand die stabilste Form des ganzen Systems.⁶

¹ Z. f. phys. Chemie V, 1890, p. 605. — ² Z. f. physik. Chemie VIII, 1891, 576. — ³ J. f. Min. 1899, II, p. 191. — ⁴ Z. f. physik. Chemie. XXX, 1900, 385. — ⁵ Z. f. phys. Chemie XI, 289. — ⁶ A. C. VAN RIJN VAN ALKEMADE. Z. f. phys. Ch. XI, 289; vergl. auch das Resultat J. BECKENKAMPS in Z. f. Krist. 1904, 39, 428.

Bei seinen Diagrammen hat H. W. ROOZEBOOM die Konzentration angegeben durch die Anzahl der Moleküle der Bestandteile A, B , welche in je 100 Molekülen der Mischung $A + B$ enthalten sind, sie werden angesetzt als Abszissen, ζ -Werte als Ordinaten. Wenn man einen Mischkristall als eine homogene Phase betrachtet, wird er bei gegebenem Druck und Temperatur durch einen Punkt dargestellt, der seine Zusammensetzung und seinen ζ -Wert angibt. In den beiliegenden Figuren habe ich aber nur die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Zusammensetzung eingetragen, weil dies für uns wichtig ist.¹ (Die obigen Linien sind die der Erstarrungspunkte.)

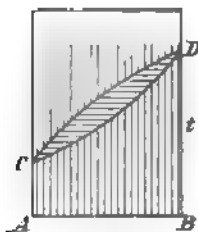


Fig. 11.

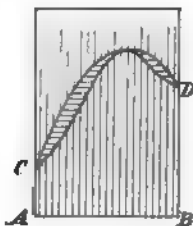


Fig. 12.

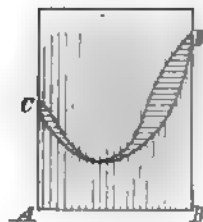


Fig. 13.

Fall A. Hier sind drei Typen zu unterscheiden.

Typus 1. Die Erstarrungspunkte der Mischungen liegen zwischen den Erstarrungspunkten der beiden Komponenten. Die Erstarrungskurve braucht keine gerade Linie zu sein, sie zeigt aber weder ein Minimum noch Maximum. Die Schmelze hat im Vergleich zu den Mischkristallen einen größeren Gehalt an demjenigen Bestandteile, durch dessen Zusatz die Erstarrungstemperatur erniedrigt wird. Die Erstarrung also im allgemeinen inhomogen. (Fig. 11.)

Typus 2. Die Erstarrungskurve hat ein Maximum. (Fig. 12.)

Typus 3. Die Erstarrungskurve hat ein Minimum, nur die Schmelzen, die im Minimum erstarren, sind homogen. (Fig. 13.)

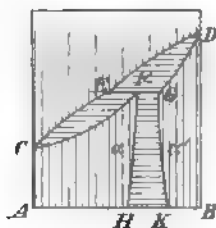


Fig. 14.

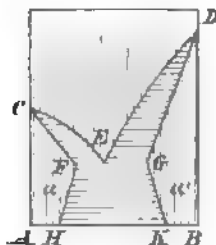


Fig. 15.

Fall B. Die Schmelzen erstarren zu einer unterbrochenen Reihe Mischkristalle derselben Art.

Das sind also Mischungsreihen mit einer Lücke; es ergeben sich die Typen IV und V.

Typus 4. Die Mischungsreihe im festen Zustande hat eine Lücke, Erstarrungskurve einen Umwandlungspunkt. Als Beispiel dient das System $\text{NaNO}_3 - \text{AgNO}_3$. Die Erstarrungskurve weist einen Knick auf bei einer L

¹ Vergl. die sehr klare Darstellung in dem demnächst erscheinenden Teile des Handbuchs der angewandten physikalischen Chemie: A. FINDLAY, Die Phasenregel und ihre Anwendung.

igstemperatur, welche zwischen den Erstarrungspunkten der Komponenten ist eine Reihe von Schmelzen möglich, die nicht denselben Erstarrungspunkt haben. (Fig. 14.)

Typus 5. Die Mischungsreihe im festen Zustande hat eine Lücke, die die Schmelzkurve einen eutektischen Punkt. Beispiel die isodimorphen Salze TiNO_3 .

Die Erstarrungskurve muß aus zwei Teilen bestehen. Alle flüssigen Mischungen, deren Zusammensetzung außerhalb derjenigen der Punkte F und G liegt, werden in einem gewissen Temperaturintervall graduell erstarren, schließlich zu homogenen Kristallen; die in E resultierende Schmelze erstarrt dann bei weiterer Temperaturerniedrigung zu einem Komplex von Mischkristallen der Zusammensetzung F und G . E ist ein eutektischer Punkt; unterhalb der eutektischen Temperatur ist jede Schmelze erstarrt, und zwar die äußersten Mischungen zu reinen Mischkristallen, die mittleren zu einem Komplex von zwei Grenz-kristallen. (Fig. 15.)

Typus 6. Die Schmelzen erstarren zu zwei Kristallarten.

Dieser Fall tritt bei isodimorphen Substanzen ein, hier bilden sich Kristalle der Typen 4 und 5.

Für alle Typen gilt die Regel: Die Schmelze hat im Vergleich mit den Mischkristallen einen größeren Gehalt an denjenigen Bestandteilen, durch deren Zusatz die Erstarrungstemperatur erniedrigt wird.

Anwendung der Roozeboomschen Darstellung auf Mineralien.

In isomorphen Mineralgruppen sind genaue Schmelzpunktsversuche bisher in sehr beschränktem Maße ausgeführt worden,¹ die von mir unternommenen Schmelzpunktsbestimmungen von Olivinen sind eine zu schwierige Aufgabe, die keine derartige Genauigkeit zuläßt, um die Konstitution zu ermöglichen, ob die Schmelzpunkte solcher isomorpher Mineralien nach der Zusammensetzung der Komponenten bestimmt sind, doch zeigt sich bei der Olivingruppe mit Abnahme des FeO-Gehaltes eine Erhöhung des Schmelzpunktes. Leider ist keine vollständige Kurve zu konstatieren, da Fe-reiche Olivine fehlen. In die Zeichnung sind aufgetragen außer Fe_2SiO_4 und theoretisch Olivin, dessen Schmelzpunkt angenommen wurde, die von Sasbach (FeO-Gehalt von Ceylon mit 11.33% FeO) und von Ceylon mit 8.48% FeO. zeigt allerdings der erstere einen Schmelzpunkt, wobei die Unreinheit des Materials berücksichtigt ist.

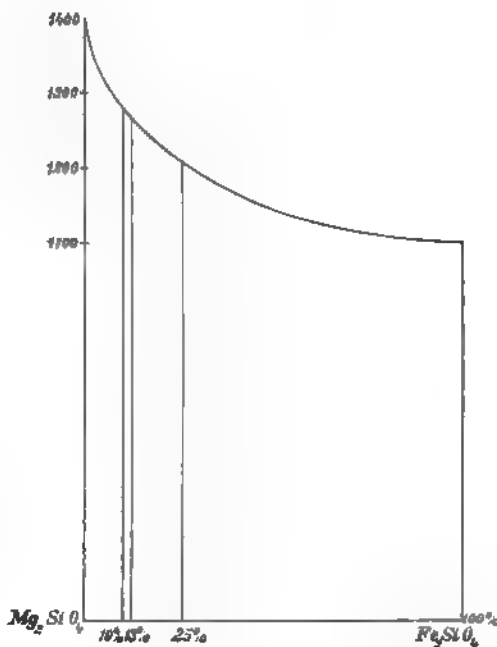


Fig. 16.
Schmelzpunkte der Olivine.

1. DOELTER, Chemische Zusammensetzung und Schmelzpunkte der Mineralien. G. Min.-petr. Mittell. 1903, Bd. XXII.

Eine zweite Reihe wären die Olivine, welche nicht MgO sondern $CaFeO$ enthalten, eine Kurve läßt sich für sie schwer konstruieren, da FeO fehlen, jedenfalls erniedrigt FeO den Schmelzpunkt. (Fig. 16.)

Eine dritte Reihe wären die Olivine, welche nur Ca und Mg wie der Monticellit $CaMgSiO_4$, der von vielen als Doppelsalz betrachtet wird, was mir aber nicht wahrscheinlich erscheint, da J. A. IPPEN von Scanu einen Olivin analysierte, welcher der Zusammensetzung



entspricht, daher intermediär ist zwischen dem Monticellit und der Olivin-Komponente.

Bei den Plagioklasen¹ läßt sich wegen der Schwierigkeit der Bestimmung der Schmelzpunkte praktisch nicht gut unterscheiden, ob es sich bei homogenen Mischungen um wirkliche Schmelzpunkte mit homogenem Schmelzpunkt oder um unhomogene Schmelzpunkte handelt, die Theorie verlangt, die Annahme J. L. V. Hande sich um Temperaturintervalle, ist theoretisch aber ein Intervall läßt sich schwer beobachten, und bei Labrador zeigt

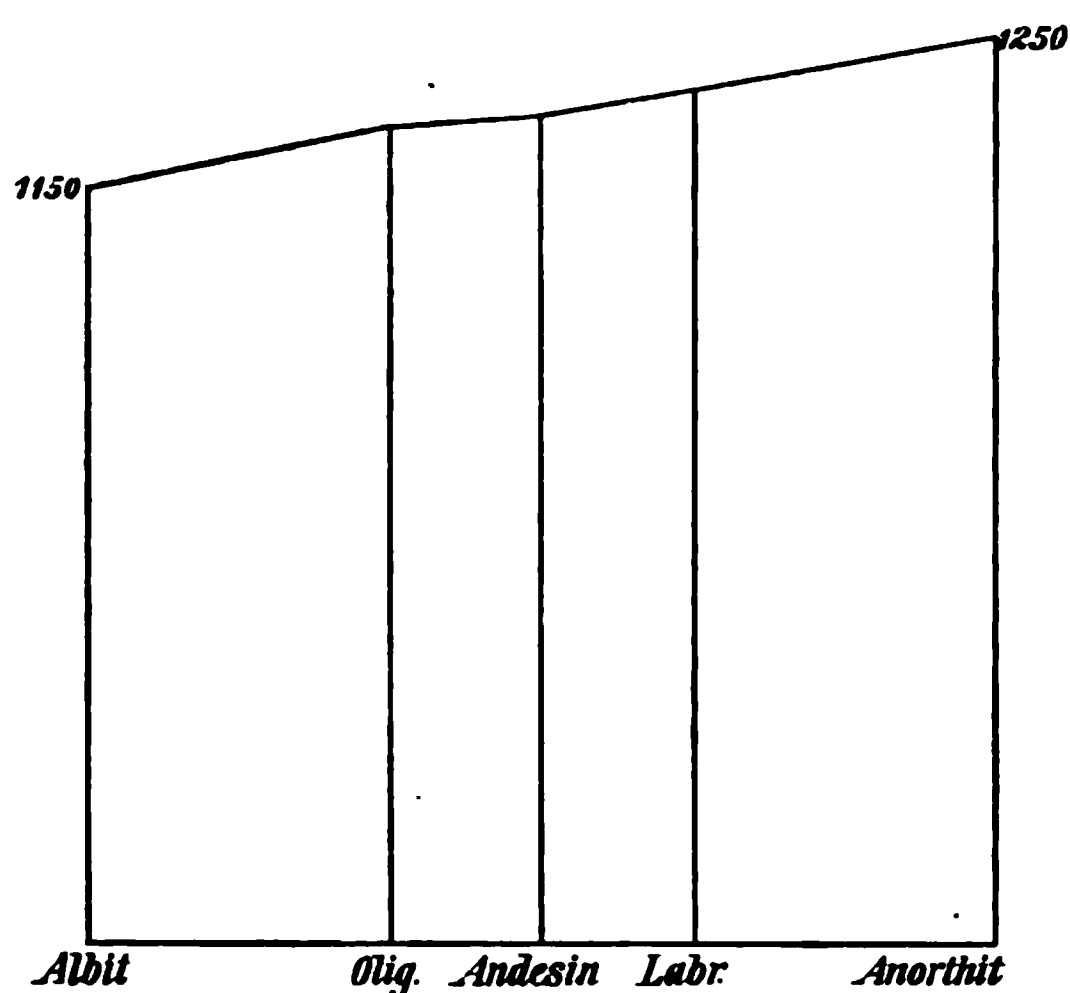


Fig. 17.

Schmelzpunkte der Plagioklasse.

oder um unhomogene Schmelzpunkte, die Theorie verlangt, die Annahme J. L. V. Hande sich um Temperaturintervalle, ist theoretisch aber ein Intervall läßt sich schwer beobachten, und bei Labrador zeigt 1210° eine Konstanz der Schmelztemperatur, daher dürfte ein Intervall bei Labradorit sein, wie das auch in anderen Fällen zutrifft, z. B. bei der Schmelzen Mischung $HgBr_2$ und HgJ_2 , die DERS² untersuchte. Die in der ersten Vertikale geltenden Temperaturen gelten für den Beginn des Schmelzens, die der zweiten für den Moment, bei dem die feste Phase nicht mehr vorhanden ist (vergl.

p. 100). Möglicherweise hängt dies auch mit den Intervallen zusammen, der größte Teil ist jedoch die Viskosität Ursache, daß die zwei Punkte zusammenfallen. (Fig. 17.)

Schmelzpunkte der Plagioklasse.

	T_1	T_2	Mittel.
Albit	1140—1165°		1155°
Oligoklasalbit	1150—1180°		1170°
Oligoklas	1170—1195°		1190°
Andesin	1180—1205°		1200°
Labradorit	1190—1215°		1210°
Anorthit	1220—1285°		1230—1280°

¹ Die neuesten Messungen gaben für Anorthit höhere Resultate als die früheren, aber reiner Anorthit sehr schwer zu beschaffen, so daß gerade für dieses Mineral der Schmelzpunkt nicht angegeben werden kann. Die Angaben verschiedener Forscher weichen ab, ich erhielt Zahlen zwischen 1210—1260°, der japanische Anorthit schmilzt bei 1220°, J. JOLY erhielt 1220°, A. BRUN 1450°, siehe Kap. IX, p. 99. — ² Z. f. phys. Chem. XXXII, 534.

Was nun das Verhältniß der ausgeschiedenen Kristalle zu der Schmelze langt, so läßt sich wegen zu geringer Differenzen der früher erwähnte Satz **ROOZEBOOMS** nicht verfolgen. Eine völlige Gleichheit bei allen Mischungsverhältnissen der zwei Komponenten, zwischen der Zusammensetzung der gegebenen Lösung der zwei Komponenten einerseits und der aus dieser Lösung auscheidenden Mischkristalle andererseits, ist nach **BAKHUIS ROOZEBOOM** nur möglich, wenn die zwei Komponenten denselben Schmelzpunkt haben; da dies nicht der Fall ist, so tritt Identität der Lösung der Komponenten und sich ausscheidenden Mischkristalle nicht ein. Der Unterschied zwischen der der Erstarrung und der Schmelzkurve der resultierenden Mischkristalle oft gering, oft aber sehr bedeutend sein. Letzteres würde nach **J. L. VOGT** Plagioklasen, Augiten der Fall sein. In der Nähe der beiden Endglieder dieser Unterschied sehr gering.

J. H. L. VOGT¹ glaubt nun, daß die verschiedenen Mineralien der Eruptivgesteine gleichmäßig auf die fünf Erstarrungstypen von **BAKHUIS ROOZEBOOM** vertheilt, was aber durchaus unwahrscheinlich ist, denn es geht aus den Bestimmungen der Schmelzpunkte im Gegenteil hervor, daß der Typus I der häufigste und daß die anderen vielleicht ganz selten sind.

Was die Zonenstruktur bei den Plagioklasen anbelangt, so erklärt sie **VOGT** dadurch, daß der in jedem Stadium sich ausscheidende Mischkristall eine andere Zusammensetzung als der noch aufgelöste zeigen muß. Bei der Kristallisation wird das Verhältniß der Komponenten in der Lösung verschoben, fortschreitender Kristallisation müssen sich Mischkristalle von einer kontinuierlich verändernden Zusammensetzung ausscheiden. Die zuerst ausgeschiedenen Mischkristalle halten sich nicht kontinuierlich im Gleichgewicht mit der Lösung. Wir finden hier einen ähnlichen Fall wie bei den Mischkristallen von HgJ_2 und Br_2 (vergl. unten p. 67). Bei natronreichen Plagioklasen mag der Unterschied manchmal ein größerer sein, wie die Erfahrung bei der Zonenstruktur dies lehrt, in anderen Fällen ist er geringer.

Dabei werden die gesteinsbildenden Silikate, welche isomorphe Mischungen bilden, sich derartig ausscheiden, daß die schwer schmelzbarsten Mischungen sich zuerst ausscheiden, also eisenfreier Olivin früher als eisenreicher, Labrador vor Anorthit; es ergeben übrigens auch direkte Versuche, daß Anorthit sich zuerst ausscheidet und später die leichter schmelzbaren sauren, daher hatte **F. BECKE** recht, als er² die Ansicht aussprach, daß in den Erstarrungsgesteinen von den Bestandteilen eines isomorphen Schichtkristalls von Plagioklas in den zuerst abgesetzten Schichten sich die schwerer schmelzbare Komponente anreicherte. Bei Olivin dürfte der leicht schmelzbare Fayalit sich in der Hülle befinden, im Allgemeinen zeigen Mischkristalle in Eruptivgesteinen bei Zonenstruktur, in der Hülle die leichter schmelzbare Komponente, dagegen im Kern die schwerer schmelzbare.

Daher wird durch diese Betrachtungen die früher erwähnte Ansicht **F. BECKES** bekräftigt und sie dürfte für Augit, Olivine, Plagioklase gelten. Alle diese gehören, wie ich glaube, dem Typus I von **H. W. ROOZEBOOM** an, und auch Melilith scheint nach den vorliegenden Beobachtungen dazu zu gehören; dies stimmt mit dem Satze von **H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM**, daß die Möglichkeit einer Kurve mit Maximum oder Minimum mit der Annäherung der Schmelzpunkte der beiden Komponenten wächst. Für die bisher untersuchten Gruppen wäre keine andere Kurve in Betracht zu ziehen, auch nicht für die Plagioklasengruppe, wie **J. L. VOGT**

¹ Die Silikatschmelzlösungen. Kristiania 1903. — ² **G. TSCHERM.** Min.-petr. Mittlg. 17, 1897, p. 97. **R. BRAUNS** ebend. p. 485 nahm an, daß die Zonenstruktur durch Änderungen in der Zusammensetzung des Magmas, des Mengenverhältnisses der gelösten Stoffe und auch der Temperatur und des Druckes während des Wachstums verursacht sei.

DOZIERER, Physik.-chem. Mineralogie.

annimmt, da die Unterschiede jetzt größer ausfallen als früher, etwa 80° —nach den früheren Messungen 50 — 60° .

Vergleicht man die Kalk-Mangan-Augite aus Ca Si O_3 und Mn so dürften sie eher Typus I entsprechen.

Bei den Tonerde-Augiten liegen Mischungen mehrerer Silikate vor, so daß sich der Typus nicht bestimmen läßt, am meisten setzt Fe_2O_3 den Schmelzpunkt herab.

In der Diopsid-Hedénbergitreihe, welche aus Mischungen besteht, dürfte der Gehalt an Fe Si O_3 den Schmelzpunkt allmählich herabdrücken, liegt hier wahrscheinlich Typus I vor.

	T_1	T_2
Wollastonit } Ca Si O ₃	1235°	1255°
Diopsid } Ca Mg Si ₂ O ₆	1245°	1265°
Diopsid Nordmarken } Ca Mg Si ₂ O ₆ Ca Fe Si ₂ O ₆	1135°	1180°
Hedenbergit } Tunaberg	1100°	1130°

Aus Untersuchungen von H. O. HOFMAN¹ ist zu schließen, daß bei dimorphen Mischungen von Hedenbergit und Hypersthen vielleicht Typus V kommt. Nach N. KULTASCHEFF² würde bei Mischungen von Na_2SiO_3 , Ca der Typus V vorkommen.

Glimmergruppe. Lithium- und Eisensilikat setzen den Schmelzpunkt herab, und zwar ersteres stärker. In der Biotitreihe scheint das Eisenoxydul stärker zu wirken als Eisenoxyd.

Die Mischungen von Lithium- und Eisensilikat in der Zinnwalditgruppe dürften dem Typus I folgen. Bei Biotit läge eher die Möglichkeit für Typus III vor.

In der Amphibolgruppe hat das Natronsilikat den tiefsten Schmelzpunkt und zwar $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ einen tieferen als $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$. Der Barkevit hat einen Schmelzpunkt bedeutend höher als nach der Mischung mit $\text{Ca Mg Si}_2\text{O}_6$ oder Ca Si O_3 zu erwarten wäre, es könnte also Typus II vorliegen. Dagegen scheinen die Na-Augite, welche Mischungen von $\text{Ca Mg Si}_2\text{O}_6$ und $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ resp. $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ sind, eher dem Typus I zu folgen.

Manche Gruppen, wie die Granatgruppe, gehören vielleicht zu dem Fall von H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM, nämlich dem der unterbrochenen Mischungsreihe, doch läßt sich ohne weitere Untersuchungen noch kein Schluß ziehen.

Spinellgruppe. Ich vermute, daß diese dem Typus I von H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM angehören, wenigstens für die Mischungen $\text{Mg Al}_2\text{O}_4$ und $\text{Fe Al}_2\text{O}_4$. Demselben gehören die meisten Silikate dem Typus I an. Indessen ist es immer noch möglich, daß der Typus II oder III von H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM auch bei anderen Mineralgruppen auftritt. Dieser dritte Fall ist von W. REINDERS an Mischkristallen von Quecksilberjodid und Quecksilberbromid studiert worden, aber die Differenzen bei diesen Substanzen betrugen für Anfangs- und Erstarrungspunkt nur 3° — 5° (im Teile BC) der Kurve.

Beim Erstarren von solchen Mischkristallen sind nach W. REINDERS³ zwei Fälle zu unterscheiden. Entweder geschieht die Abkühlung sehr langsam, dann sind die zuerst gebildeten Kristalle nicht im Gleichgewichte mit der umgebenden Schmelze, auch sie werden ihre Zusammensetzung ändern.

¹ Trans. americ. Inst. Min. Eng. 1899. — ² Z. f. anorg. Chem. 35, 187. — ³ Z. f. Chemie XXXII, 1900, 499.

Die Erstarrung fängt bei p an, es scheiden sich Kristalle q ab, wodurch Zusammensetzung der Schmelze geändert ist. Bei der Temperatur von r geht die letzte Menge Schmelze in festen Zustand über und alles ist zu homogenen Mischkristallen von der Zusammensetzung c erstarrt (siehe Fig. 18).

Wenn aber die Abkühlung schnell vor sich geht, besteht die Möglichkeit, daß zuerst gebildeten Kristalle nicht oder wenig anwachsen, sich mit der neuen Schmelze im Gleichgewicht zu setzen. Die Flüssigkeit

bei jeder anderen Temperatur andere Zusammensetzung ab. Bei den tiefsten Punkten, Temperatur C , haben Flüssigkeit und Kristalle gleiche Zusammensetzung und wird die letzte Menge zu Kristallen C erstarren. Die erstarrte Menge besteht dann aus Mischkristallen verschiedener Zusammensetzung, die zwischen q und C liegen. Die Schwierigkeit bei Mineralien liegt darin, daß die Differenzen in der Zusammensetzung wahrscheinlich geringe sind, p und q oft klein ist; jedenfalls ist die Abkühlungsgeschwindigkeit von Einfluß.

Wichtig für die isodimorphen Mischungen ist auch die Untersuchung der Umwandlungstypen bei Mischkristallen durch H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM.¹ Hier haben wir sehr verschiedene Umwandlungstypen, je nachdem der Körper, die als α - oder β -Modifikationen vorkommen, für sich eine oder für beide eine kontinuierliche oder eine diskontinuierliche Mischkristallreihe bilden und je nachdem bei der Erstarrung nur die eine oder beide Arten entstehen.

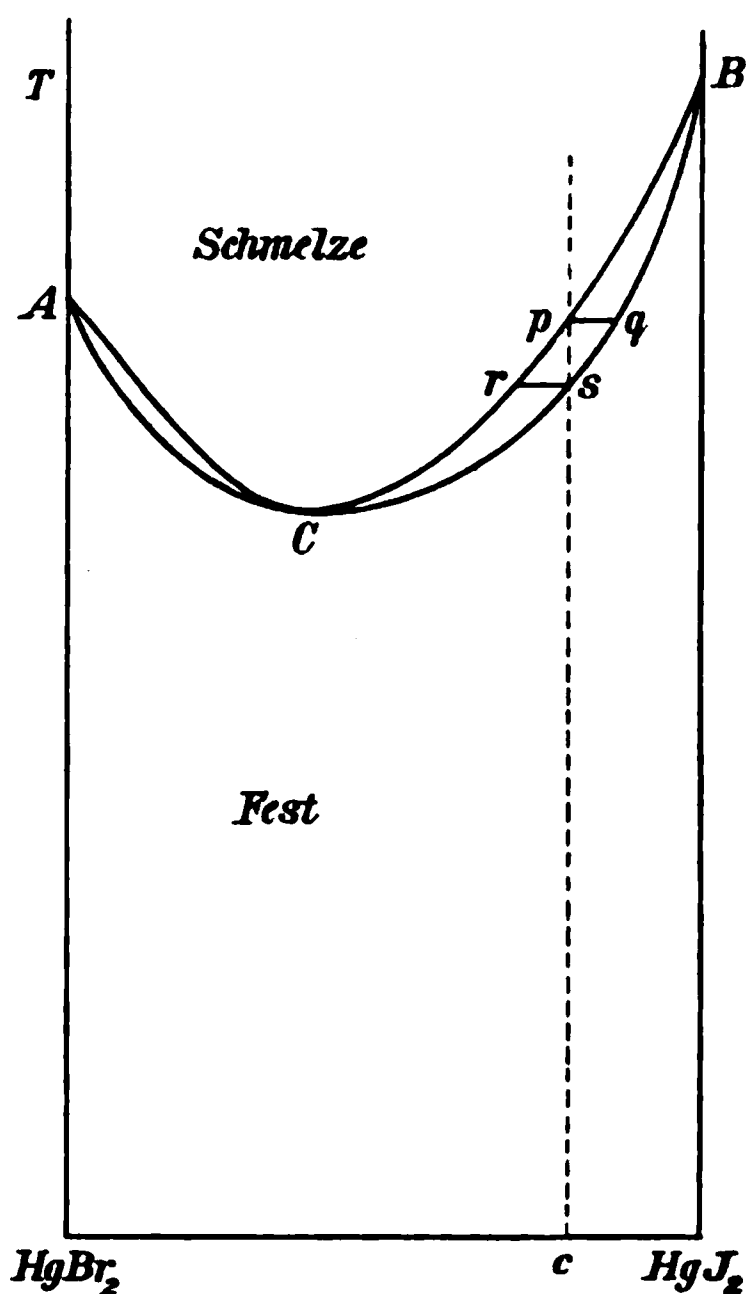


Fig. 18.

Löslichkeit isomorpher Mischkristalle.

Noch vor einigen Jahren wurde bei dem Studium isomorpher Mischkristalle die ursprüngliche Zusammensetzung der Lösung in Betracht gezogen, nicht die Änderung der Lösung bei der Bildung von Mischkristallen, die sich voneinander absetzen. Der Zusammenhang zwischen Zusammensetzung von Mischkristallen und Lösung wurde vor den Arbeiten von H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM¹ wenig beachtet. A. FOCK² stellte den Satz auf, daß die Zusammensetzung der Mischkristalle namentlich durch die Schnelligkeit ihrer Abscheidung bedingt wird, und glaubt, daß bei unendlich langsamer Kristallisation isomorphe Substanzen keine Mischkristalle bilden, was bei langsam sich abscheidenden Mineralien wohl zutrifft. Einen Einfluß dürfte auch die Kristallisationsgeschwindigkeit sicher sitzen.

Im allgemeinen stellt H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM³ den Satz auf: Wenn der osmotische Druck einer gesättigten Lösung von Mischkristallen mit zunehmendem Gehalt der Mischkristalle an einem Bestandteile zunimmt oder abnimmt, ist das Verhältnis dieses Bestandteiles zu dem anderen in der Lösung größer oder kleiner als in den Mischkristallen.

Bei Mischkristallen sind zwei Fälle möglich, die kontinuierliche lückenlose Mischungsreihe und die Mischungsreihe mit einer Lücke. Bezüglich

¹ Z. f. phys. Ch. Bd. XXX, p. 413, 1899. — ² Einl. in die chem. Krist. 1888, p. 72. — ³ Z. f. phys. Chem. VIII, 520.

des Verhältnisses $\frac{x}{c}$ der Konzentration dieses Stoffes im Mischkristalle Lösung fand dieser Forscher, daß es nicht konstant ist.

H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM macht auf die Tatsache aufmerksam, daß Gleichgewichtszustände bei konstanter Temperatur und konstantem Druck Mischungsverhältnis der Mischkristalle bestimmten Werten für die Konzentration der beiden Komponenten in der Lösung entspricht; seine Untersuchung bezieht sich auf Mischkristalle von Kaliumchlorat und Thalliumchlorat, diese mischen sich nur innerhalb enger Grenzen.

In der beigedruckten, der Abhandlung H. W. ROOZEBOOMS entlehnte (Fig. 19.), sind die für lückenlose Mischungsreihe eintretenden drei Fälle gezeichnet. p_1^0 ist hier der osmotische Druck der gesättigten Lösung für Bestandteil 1, während p_2^0 der osmotische Druck der gesättigten Lösung des Bestandteils 2 ist, wobei angenommen wird, daß $p_1^0 > p_2^0$.

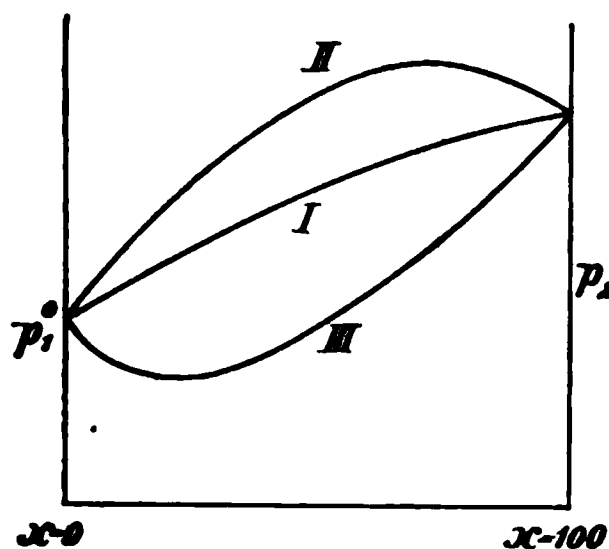


Fig. 19.

Im ganzen gibt es nach H. W. ROOZEBOOM fünf verschiedene Fälle. Wenn Mischkristalle zu jedem Mengenverhältnis möglich sind, kann die Kurve ansteigen (hierbei ist die Ordinate der osmotische Druck, die Abszisse x das Mischungsverhältnis der Kristalle bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck), dann ist $\frac{dP}{dx} > 0$. II Die Kurve des osmotischen Druckes hat ein Maximum; die Kurve, welche einem Maximum entspricht, enthält die beiden gelösten Bestandteile im nämlichen Verhältnis wie die feste Mischung.

III. Die Kurve hat ein Minimum. Annähernd läßt sich das Resultat der drei besprochenen Fälle ausdrücken: Bei der fortschreitenden Ausscheidung der Mischkristalle bewegt sich ihre Zusammensetzung von dem schwerlöslichen zum leichtlöslichen Bestandteil, bei I ist der zweite Bestandteil der leichtlösliche, bei II eine bestimmte Mischung, bei III der eine oder der andere Bestandteil, da beide leichter löslich sind als eine bestimmte Mischung. Zwei weitere Fälle zeigen sich, wenn die Mischungsreihe eine Lücke zeigt.

Ein vierter Fall tritt bei isomorphen und isodimorphen Salzen ein. Die Kurve des osmotischen Druckes besteht alsdann aus drei Teilen, einem ansteigenden, einem horizontalen und einem fallenden. Ein fünfter Fall tritt wieder bei isodimorphen Salzen auf. Der osmotische Druck der Lösung, der mit beiden Arten der Grenzkristalle im Gleichgewicht sein kann, liegt zwischen den osmotischen Drücken der Lösungen beider Komponenten, die beiden Seitenäste der Kurve sind stabil.

Einer bestimmten Zusammensetzung der gesättigten Lösung entspricht eine bestimmte Zusammensetzung der Mischkristalle.

Löslichkeitsbestimmungen von Mischkristallen sind daher von großer Wichtigkeit, um festzustellen, ob zwei Substanzen eine ununterbrochene Mischungsreihe bilden oder ob in ihrer Mischungsreihe eine Lücke vorhanden ist; sind solche Versuche bei isomorphen Mineralien nur selten anwendbar. In der gesättigten Lösung, die außer dem Lösungsmittel zwei Komponenten enthält, ist nur eine Art von Bodenkörpern im Gleichgewicht, so ist dieses kein vollständiges Gleichgewicht und es wird erst dann vollständig sein, wenn zwei Bodenkörper (also beide Mischkristalle) vorhanden sind. Bei einem vollständigen heterogenen Gleichgewicht sind alle Phasen, wenn der Druck konstant ist, nur bei einer Temperatur koexistent und unter allen anderen Bedingungen geht die Reaktion voll

zum Verbrauch einer der Phasen vor sich.¹ Die Zusammensetzung der Mischkristalle ist eine Funktion der Zusammensetzung der Lösung, außerdem noch von Druck und Temperatur. Trägt man in ein rechtwinkliges Koordinatensystem die Zusammensetzung der Mischkristalle als Abszissen, die der Lösung als Ordinaten auf, so wird man, wenn stetige Mischbarkeit vorliegt, auch eine stetig verlaufende Kurve, dagegen bei Vorhandensein einer Lücke in der Mischungsreihe zwei durch eine der Abszissenachse parallel laufende Linie verbundene Kurvenäste erhalten. (Fall IV und V.)

Ich will hier namentlich die Arbeiten von W. MUTHMANN und O. KUNTZE,² A. FOCK und W. STORTENBECKER etwas eingehender besprechen; frühere Arbeiten stammen von J. W. RETGERS.

J. KRICKMEYER³ untersucht nach J. W. RETGERS' Methode die K-, Na-, Li-, NH_4 -Salze in Bezug auf ihre Mischbarkeit und ihr spezifisches Gewicht, aus diesen folgt, daß Kalium- und Ammoniumalaun sich in allen Verhältnissen mischen; ihr spezifisches

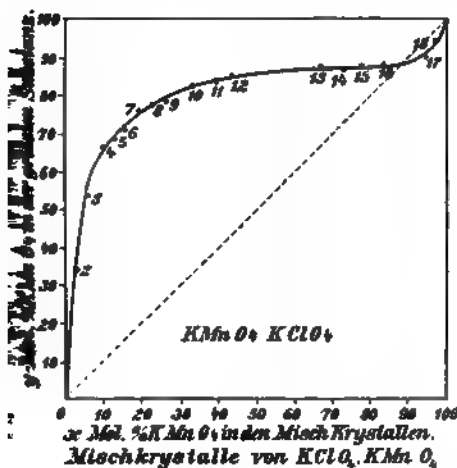


Fig. 20.

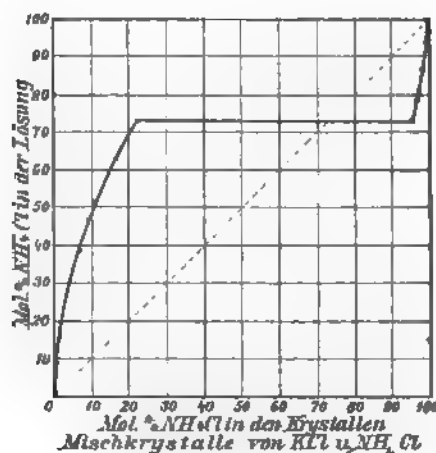


Fig. 21.

Gewicht kann aus der Mischungsregel berechnet werden. Unvollkommen mischen sich KCl, NH_4Cl , die Mischbarkeit steigt mit der Temperatur. Die Natriumsalze mischen sich nicht mit den K- und NH_4 -Salzen, ebensowenig wie Li-Salze mit Na- und K-Salzen.

W. MUTHMANN und O. KUNTZE haben die drei Salzpaare: Monokaliumphosphat resp. -arseniat, dann Kaliumpermanganat resp. -perchlorat und Kalium- resp. Rubidiumpermanganat mit Bezug auf die Löslichkeit ihrer Mischkristalle untersucht in ähnlicher Weise wie H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM. Bei dem ersten Paare ergab sich ein regelmäßiger Verlauf der Kurve, bei der Kristallabscheidung bewegt sich die Zusammensetzung der Lösung nach demjenigen Punkte, der dem Maximum des osmotischen Druckes entspricht. Dagegen ist die Kurve für das zweite Paar sehr unregelmäßig. (Fig. 20.)⁴

Im Anfange steigt dieselbe rasch an. Großen Differenzen in der Zusammensetzung der Lösung entsprechen kleine Unterschiede in der Zusammensetzung der Kristalle, welche letztere sehr viel Perchlorat enthalten. Später biegt die Kurve um und verläuft nahezu horizontal. In diesem Teile der Kurve entsprechen

¹ W. NERNST: Theor. Chem. (4. Aufl.) 461. — ² W. MUTHMANN und O. KUNTZE, Z. f. Krist. 1894, Bd. 23, p. 368. — ³ Z. f. phys. Ch. XX, 1896, p. 53. — ⁴ Auf der x-Achse wurden die Molekulprozentage KMnO_4 in den Kristallen, auf der y-Achse die Molekülzahlen der Lösung aufgetragen

kleineren Differenzen der γ -Werte, große Unterschiede der α -Werte. Wenn der Gehalt der Lösung an Permanganat etwa 88 % erreicht hat, so kommen wir zu einem Punkt, an welchem die Löslichkeitskurve die durch das Quadrat der Diagonale schneidet; an diesem Punkte ist das Maximum des osmotischen Druckes erreicht, und die Zusammensetzung der gelösten Substanz ist gleich der Mischkristalle.

Bei Rubidium- und Kaliumpermanganat sind Mischkristalle nur in beschränkten Verhältnissen möglich. Das erstere vermag nicht mehr als 18 % Rubidiumsalz, das letztere nicht mehr als 1 % Rubidiumsalz zu nehmen. Eine Lösung, die 18 resp. 82 % Rubidium- resp. Kaliumsalz enthält, zeigt das Maximum des osmotischen Druckes.

Trotz ihrer verschiedenen Löslichkeit können die beiden Salze in bestimmten Verhältnissen zu Mischkristallen zusammentreten.

W. MUTHMANN und O. KUNTZE erklären dies mit der Ähnlichkeit der Form der Kristallbausteine, welche die Isomorphie bedingt.

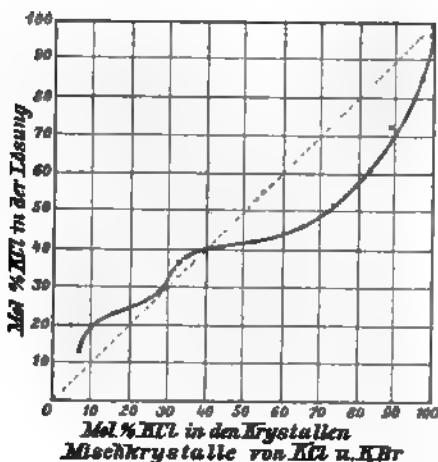


Fig. 22.

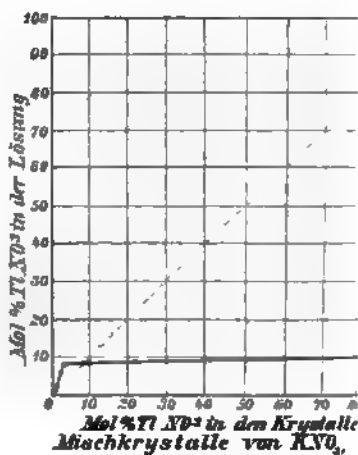


Fig. 23.

Nach G. BODLÄNDER ergibt sich, daß die Löslichkeit der Bestandteile einer Mischung eine andere ist, als die derselben Stoffe im reinen Zustande. Mischungen sind daher nicht als mechanische Gemenge der freien Bestandteile anzusehen.

A. FOCK¹ hat die Löslichkeit zahlreicher Paare von Salzen bestimmt.

Die Herstellung der Mischkristalle wurde in der Weise bewirkt, daß man zunächst eine bei 25° gesättigte Lösung der einen Komponente herstellt, dann löst man sodann hieraus unter Erwärmen noch etwas von der zweiten Komponente auf, so scheidet sich nach dem Abkühlen auf 25° eine genügende Menge Mischkristalle ab. Mischungen von Kaliumchlorid und Ammoniumchlorid kristallisieren nur innerhalb bestimmter Grenzen zusammen; die Grenzen der Zusammensetzung sind

82 % KCl bis 97 % NH_4Cl und 3 KCl (vergl. Fig. 21).

Kristalle, welche eine Zusammensetzung zeigen, welche dazwischen liegt, sind mit der Lösung nicht im Gleichgewicht und bilden sich nicht aus der gemeinsamen Lösung, es entspricht dies dem Falle V.

¹ I. c., Z. f. Krist. 28, 337, 1897.

Bei den Bromiden von K und NH_4 sind die Grenzwerte der Mischkristalle 40% NH_4Br bis $1\frac{1}{2}\%$ KBr .

Das Ammoniumsalz vermag also nur geringe Mengen des Kaliumsalzes aufzunehmen, der Zusammenhang zwischen Lösung und Mischkristallen entspricht dem vierten Falle H. W. ROOZEBOOMS.

Bei KCl , KBr dagegen ist die Kurve eine unregelmäßige, sie entspricht dem zweiten Falle (vergl. Fig. 22).

Bei Kalium- resp. Thalliumnitrat kristallisieren beide Salze nur innerhalb enger Grenzen zusammen. (Fall V.) Kaliumnitrat vermag nur bis zu etwa 30% dem Thalliumsalz zu lösen (Fig. 23). Weitere Untersuchungen beziehen sich auf Bleinitrat, Strontiumnitrat, dann Kalium- und Ammoniumsulfat etc. Über Untersuchungen von M. HERZ und F. W. KÜSTER siehe Kapitel III.

R. HOLLMANN¹ untersuchte die wasserhaltigen Mischkristalle der Sulfatgruppe und fand für die Spaltungskurve wasserhaltiger Mischkristalle nach ihrer Konzentration, für vollkommene Mischbarkeit drei Typen.

1. Die Spaltungspunkte liegen zwischen denen der Komponenten;
2. die Spaltungskurve weist ein Maximum oder
3. sie weist ein Minimum auf.

Für die Zusammenfassung von Mischkristallen mit verschiedenem Wassergehalt, die einer gemeinsamen Spaltung entstehen, gilt die Regel: Die Mischkristalle des höheren Hydrats sind im Vergleich zu denen des niedrigeren Hydrats stets stabiler an der Komponente, durch deren Spaltung die Spaltungstemperatur erhöht wird.

Sind zwei Salzhydrate isodimorph (isomorph), wobei die isomorphen Modifikationen sich durch ihren

Wassergehalt unterscheiden, so treten zwischen den isothermen stabilen Mischungsreihen verschiedener Hydratstufen Lucken auf, deren Größe und Lage von der Kristallisationstemperatur abhängen. Bei geeigneter Wahl dieser letzteren können bei gewöhnlicher Temperatur isopolymorphe Salzpaare luckenlose Mischungsreihen zwischen einem oder des anderen Hydrats geben. Die Kombinationen $(\text{Mn}, \text{Zn})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{Mn}, \text{Cu})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sind Beispiele für die zwei ersten Spaltungstypen.

W. STORTENBECKER² untersuchte die Mischkristalle von Kobalt- und Manganchlorid auf ihre Löslichkeit. Bei diesen haben wir 3 Stoffe, MnCl_2 , CoCl_2 und H_2O in 4 Phasen: die Mischkristalle von $\text{MnCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CoCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ als Bodenkörper, Lösung und Dampf; es kann also vollständiges Gleichgewicht unter bestimmten Umständen vorliegen, und zwar wurde ein Punkt bei 15° und gewöhnlichem Druck realisiert. Beide Arten bildeten Mischkristalle mit luckenloser Mischungsreihe. Es entspricht dies dem ersten Fall. (Fig. 24.)

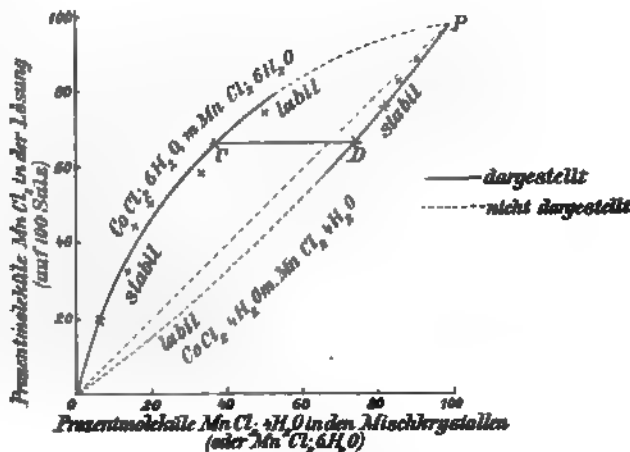


Fig. 24.

¹ Z. f. phys. Ch. XL, 560, 1902 (siehe Nachtrag). G. BRUNI und W. MEYERHOFFER, d. R. Acad. d. Lincei, 16. febr. 1902, Roma. — ² Z. f. phys. Chem. XXI, 1895, 250.

Derselbe Forscher¹ untersucht weiter die Mischkristalle von MgSO_4 und ZnSO_4 mit $7\text{H}_2\text{O}$ und $6\text{H}_2\text{O}$, ihre Mischungsreihe zeigt keine Lücke. Löslichkeitsisothermen schneiden sich nicht. Bei FeSO_4 und CuSO_4 bekanntlich Mischkristalle mit 7 und $5\text{H}_2\text{O}$, auch diese zeigen Löslichkeitsisothermen, die Löslichkeitsisothermen schneiden sich. Bei CuSO_4 mit 5 und $7\text{H}_2\text{O}$ zeigt die eine Reihe eine Lücke.

W. STORTENBECKER² untersuchte die Mischkristalle von Zink- und Kupfersulfat. Bei Lösungen von $21,5$ — 100 Mol. Cu scheiden sich zuerst trikline Zn enthaltende Kristalle aus, bei weiterem Verdunsten verschwinden die vorhandenen triklinen Kristalle gänzlich oder teilweise.

Lösungen von $8,4$ — $21,5$ Mol. Cu geben Pseudorhomboeder, deren Zusammensetzung nur wenig von derjenigen der Lösung abweicht. Bei Wasserverlust werden Lösung und Kristalle immer kupferärmer und trocknen schließlich zu einem Gemisch von rhombischen und monoklinen Mischkristallen.

Lösungen von 0 — $8,4$ Mol. Cu liefern rhombische Mischkristalle, aus denen durch Umkristallisieren fast reines Zinkvitriol entsteht.

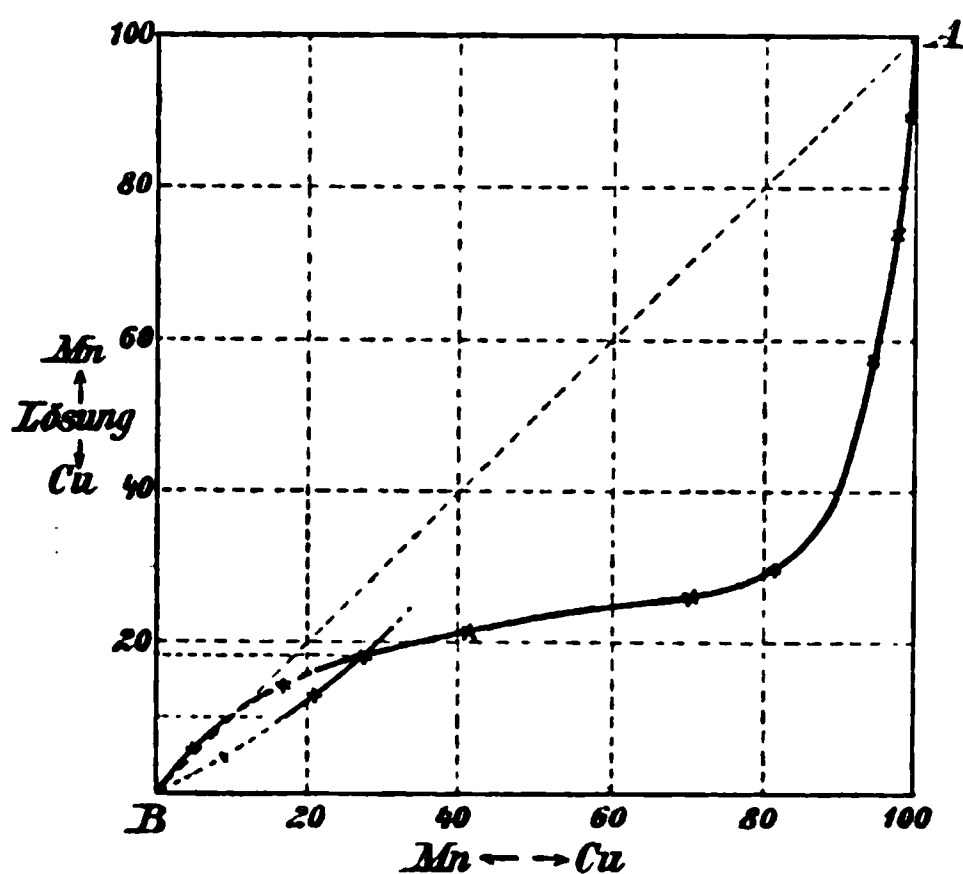


Fig. 25.

Mischkristalle von Mangan- und Kupfersulfat nach W. STORTENBECKER.

Ferner untersucht derselbe Forscher³ u. a. die Vitriole von Mn, die isodimorph sind, die Salze mit $5\text{H}_2\text{O}$ und monoklin mit $7\text{H}_2\text{O}$ geben und kam dabei zu interessanten Resultaten bezüglich der Größe der Mischkristalle. (Ferner vgl. S. 74.)

Die Kristalle mit $5\text{H}_2\text{O}$ sind, wenn man von der Unterbrechung der Mischungsreihe mit $7\text{H}_2\text{O}$ absieht, eine Mischungsreihe ohne Lücke (bis B), die Mischungen von 95 Mol.-% Cu fallen aber sehr aus; mittlere Mischungen von 85 Mol.-% kommen nur in mikroskopischen Aggregaten vor. Die Kristalle mit $7\text{H}_2\text{O}$ sind nur auf einer kleinen Strecke stabil, der stabile Teil der Mischungsreihe mit $5\text{H}_2\text{O}$ geht ohne Unterbrechung in der Reihe mit $7\text{H}_2\text{O}$ über.

Es wäre die Hypothese möglich, daß ein Kristall, welcher längere Zeit der Lösung in Berührung war und infolgedessen fortgewachsen ist, nur aus der äußeren Schicht kupferreicher scheint, weil die äußeren Schichten mehr Cu enthalten als die inneren, er könnte also aus Schichten bestehen, welche so kupferreicher wären als die Fläche, auf welcher er sich absetzt, größer ist, möglicherweise trifft dies bei allen Mischkristallen ebenfalls zu, aber nur in günstigen Fällen wahrnehmbar. Es ist daher möglich, daß die Zusammensetzung einer kristallisierten festen Phase, welche an eine gegebene Lösung grenzt und mit derselben im Gleichgewicht steht, nicht unabhängig ist von der Größe und Art der Kristallfläche. Aus der Betrachtung der Oberflächenspannung folgt, daß die größeren Kristalle langsamer wachsen als die kleineren.

Die größeren Kristalle müssen etwas weniger löslich sein als die kleineren, denn diese lösen sich, während jene fortwachsen.⁴ An der Hand der I

¹ Z. f. phys. Chem. XVI, 260 u. XVII, 643, 1895. — ² Z. f. phys. Chem. XXII, 119, 1900. — ³ Ibid. XXXIV, 119, 1900. — ⁴ Siehe im Kap. XIX (Wachstum der Kristalle) die Ausführungen von P. CURIE.

beweist W. STORTENBECKER, daß die aus derselben Cu-Mn-Lösung sich bildenden Kristalle, solange sie klein sind, kupferärmer, nachdem sie groß geworden, kupferreicher sein müssen, wie die Erfahrung lehrt.

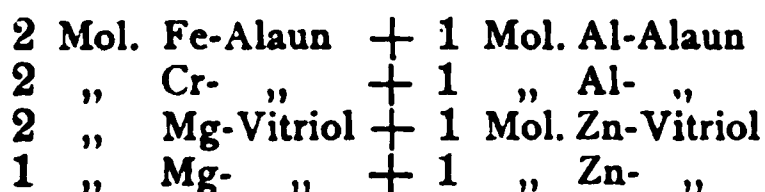
Dampfspannung von Mischkristallen.

C. VON HAUER¹ hatte bereits die Tatsache hervorgehoben, daß kristallhaltige Salze weniger leicht verwittern, wenn sie eine isomorphe Beimengung enthalten, die für sich luftbeständiger ist.

Nach R. HOLLMANN² erniedrigen kleine Mengen einer isomorphen Beimengung die Dampfspannung des vorherrschenden Kristallhydrats, auch wenn die Dampfspannung der isomorphen Beimischung im reinen Zustande größer ist. Diese Untersuchung ist auch für die Frage der Doppelsalzbildung von isomorphen Beimengungen wichtig.

R. HOLLMANN hat nun die Frage nach der Abhängigkeit der Maximalwerte einiger Mischkristalle von ihrer Konzentration behandelt, insbesondere Kaliumeisen- und Kaliumaluminium-Alaun, dann von Kaliumchrom- und Kaliumaluminium-Alaun, von Zink- und Magnesium-Sulfat, Kupfer- und Mangan-Sulfat, Zink- und Kupfer-Sulfat, Zink- und Mangan-Sulfat. Seine Resultate sind: 1. Die Mischkristalle besitzen wirkliche Maximaltensionen, die vom Gehalt innerhalb gewisser Grenzen unabhängig sind. 2. Kleine Mengen einer isomorphen Beimengung erniedrigen in allen Fällen die Dampfspannung des in überwiegender Menge vorhandenen Kristallhydrats (des Lösungsmittels), auch wenn die Dampfspannung der isomorphen Beimengung im reinen Zustand größer ist als die des Lösungsmittels.

Aus diesem Satze ergibt sich auch die Möglichkeit, das Vorkommen von Doppelsalzen in der Alaunreihe zu beweisen. R. HOLLMANN³ geht davon aus, daß der umgekehrte Satz gilt: wenn die Maximaltension irgend eines kristallisierten Hydrats in jedem Fall durch isomorphe Beimengung erniedrigt wird, ist dieses Hydrat eine ungemischte Phase, also ein Doppelsalz. Im Gegensatze zu J. W. RETGERS, welcher die Doppelsalzbildung bei isomorphen Körpern bestritt, ist diese nach HOLLMANN möglich und bei Alaun und Vitriolen gibt es folgende Doppelsalze:



Gegen die Auffassung von R. HOLLMANN erklärt sich E. BARCHET.⁴ Geht man, auf die Arbeiten von N. A. PUSCHIN⁵ meint er, daß die Ansicht, daß innerhalb einer Reihe von Phasen variabler Zusammensetzung chemische Verbindungen auftreten, sehr an Wahrscheinlichkeit verliere. Chemische Verbindungen spielen in physikalischen Gemengen keine wesentliche Rolle. Nach E. BARCHET wäre der erwähnte J. W. RETGERSSche Satz für den Fall unbeschränkter Mischbarkeit noch strenger gültig, als bei dem beschränkter, das würde also gut auf die Gmelinsche Theorie passen, der Fall des Barytocalcits (vergl. 49) ist aber wohl noch nicht genügend geklärt. (Vergl. im Nachtrag die Entgegnung R. HOLLMANNs.)

G. BODLÄNDER schließt aus dem Umstande, daß die Schmelzpunkte isomorpher Mischungen nicht den Gesetzen fester Lösungen folgen darauf, daß die Dampfspannungen der Bestandteile isomorpher Mischungen nicht in derselben

¹ Verhandl. geolog. R. Anstalt in Wien, 1877. — ² Z. f. phys. Ch. XXXVII, 212. — ³ Z. f. phys. Chem. XXXVII, 193, 1901. — ⁴ N. J. f. Min. Beilage Bd. XIII, 377. — ⁵ Z. f. organ. Chemie, 36, 1903. N. A. PUSCHIN untersuchte die Quecksilberlegierungen von Bi, Sn, Zn, Cd und kommt zu dem Schluß, daß die Schmelzkurven derselben darauf hindeuten, daß Hg mit Zn und Bi mechanische Gemenge mit Cd, Pb, Sn feste Lösungen bildet, nicht aber chemische Verbindungen. Andere Legierungen verhalten sich aber verschieden.

Weise von der molekularen Zusammensetzung beeinflußt werden, wie die Spannungen flüssiger Lösungen; aus den Löslichkeiten können auch nicht Schlüsse auf einen osmotischen Druck in den isomorphen Mischungen gezogen werden.

Weitere Mitteilungen über diesen Gegenstand enthalten die früher erwähnten Arbeiten W. STORTENBECKERS.

Die Sublimationskurven isomorpher Gemische hat W. MEYERHOFF dargestellt, ebenso die von ihm eingeführten Reifkurven und für die von unterschiedenen Fälle: unilaterale, bilaterale Isomorphie, Doppelsalze bei bilateralem Isomorphismus und Isodimorphie ausgeführt.

Lösungswärmen von Mischkristallen.

Bei der Bildung von Mischkristallen tritt zumeist weder Kontraktion noch Dilatation ein; daher eine Entscheidung über die Natur derselben, ob sie homogenen Mischungen oder nur innige Verwachsungen seien, ebenso wie bei vielen bis

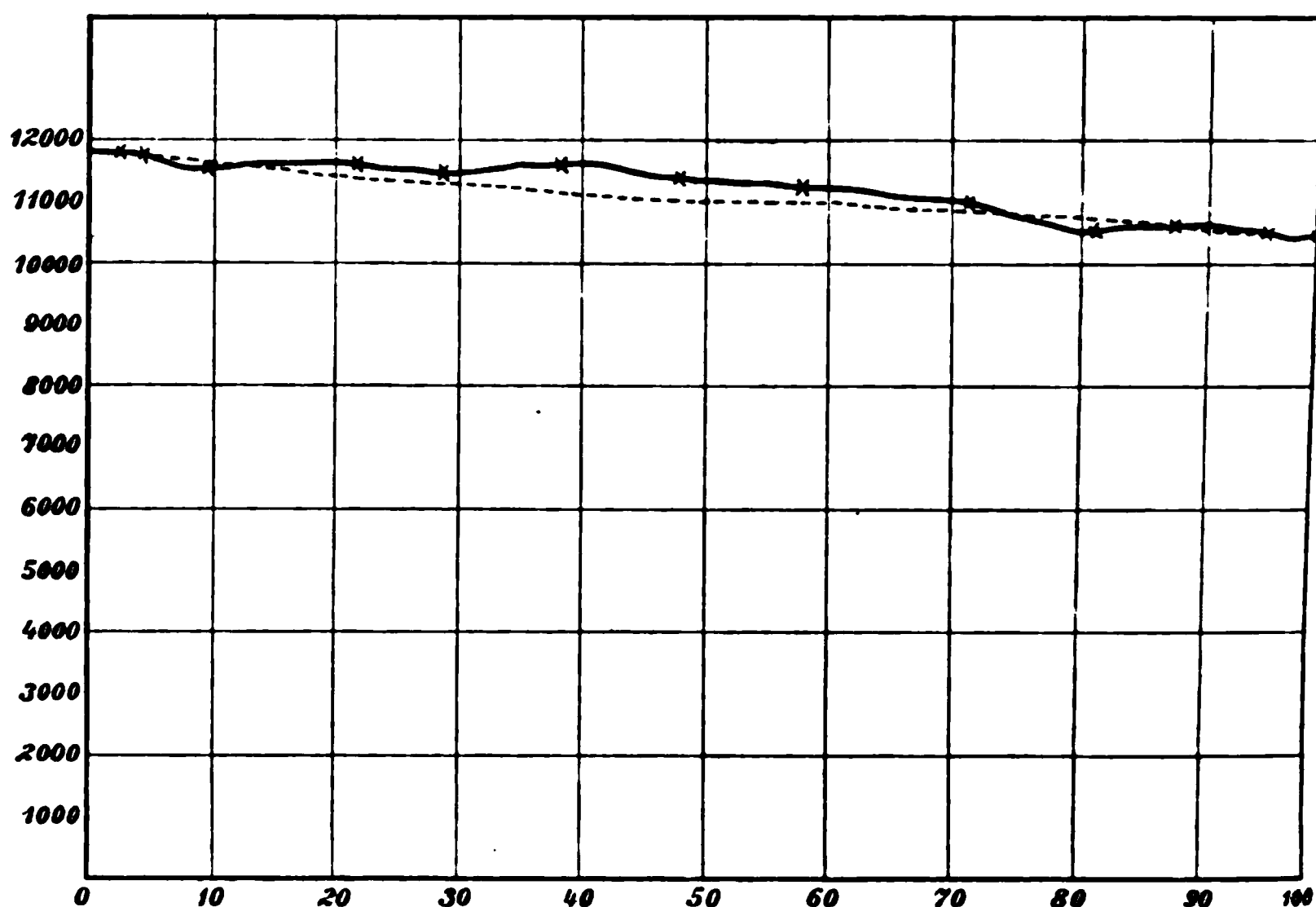


Fig. 26.

Lösungswärme der Mischkristalle von Kaliumperchlorat und Kaliumpermanganat (nach E. SOMMERFELDT).

Die Lösungswärmen sind (in cal.) durch die Ordinaten angegeben, während die Abszissen die in den Mischkristallen enthaltenen KMnO_4 , ausgedrückt in Molekularprozenten, bedeuten.

erwähnten additiven Eigenschaften nicht möglich war. E. SOMMERFELDT¹ hat diese Frage durch das Studium der konstitutiven Eigenschaften erforscht; die Größen, die er in Betracht zieht, sind die Änderung der Gesamtenergie und die der freien Energie bei der Bildung aus den Komponenten. Die Bildungswärme eines Mischkristalls ist der eintretenden Änderung der Gesamtenergie gleich, sie läßt sich als Differenz der Lösungswärmen des Mischkristalls und eines groben Gemenges seiner Komponenten, das mit ihm gleiche prozentische Zusammensetzung und gleiches Gesamtgewicht besitzt, bestimmen. (Fig. 2

¹ Z. f. phys. Chem. 1903, XLVI, p. 379. Die Reifkurven stellen den Druck und die Zusammensetzung des Dampfes zweier fester Stoffe dar. — ² N. J. f. Min. 1901, Bl. Bd. XIII.

ersucht wurden KClO_4 — KMnO_4 , dann $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und K_2SO_4 , isenvitriol und Cadmiumsulfat. Die Untersuchung des ersten Salzpaares ließ die Lösungswärme der Mischkristalle nahezu eine additive Eigenkomponenten ist.

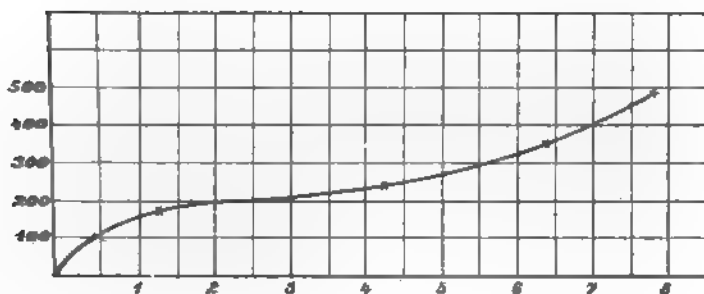


Fig. 27.

Bildungswärme der Mischkristalle von Eisenoxydsulfat und Cadmiumsulfat.

r das zweite Salzpaar sind sie ebenfalls nahezu additiv, während für e¹ starke Abweichungen vom additiven Verhalten vorkommen. (Fig. 27.)



Fig. 28.

sung der Lösungstension des KMnO_4 durch Beimengung von KClO_4 nach E. SOMMER. Die Abszissen geben die in den Mischkristallen enthaltene Menge KClO_4 in Molekulan, die Ordinaten bedeuten die pro Liter gesättigter Lösung vorhandenen Milligramm- KMnO_4 . Die stark ausgezogene Kurve bezieht sich auf die höhere Temperatur von $21,2^\circ\text{C}$

Vergl. für dieses W. STORTENBECKER, Z. f. phys. Chem. XXXIV, 110.

Ferner hat derselbe Autor den Satz, daß kristallisierte Gemische thermodynamisch gleichwertig seien mit physikalischen, geprüft und bejahend beantwortet.

E. SOMMERFELDT¹ benutzt die Mischungsreihe KClO_4 — KMnO_4 zur Prüfung der Relation zwischen Bildungswärme und Löslichkeit von Mischkristallen. Er stellte Löslichkeitsversuche an, um die Beeinflussung der Lösungstension von KMnO_4 durch Beimengung von KClO_4 und umgekehrt zu studieren.

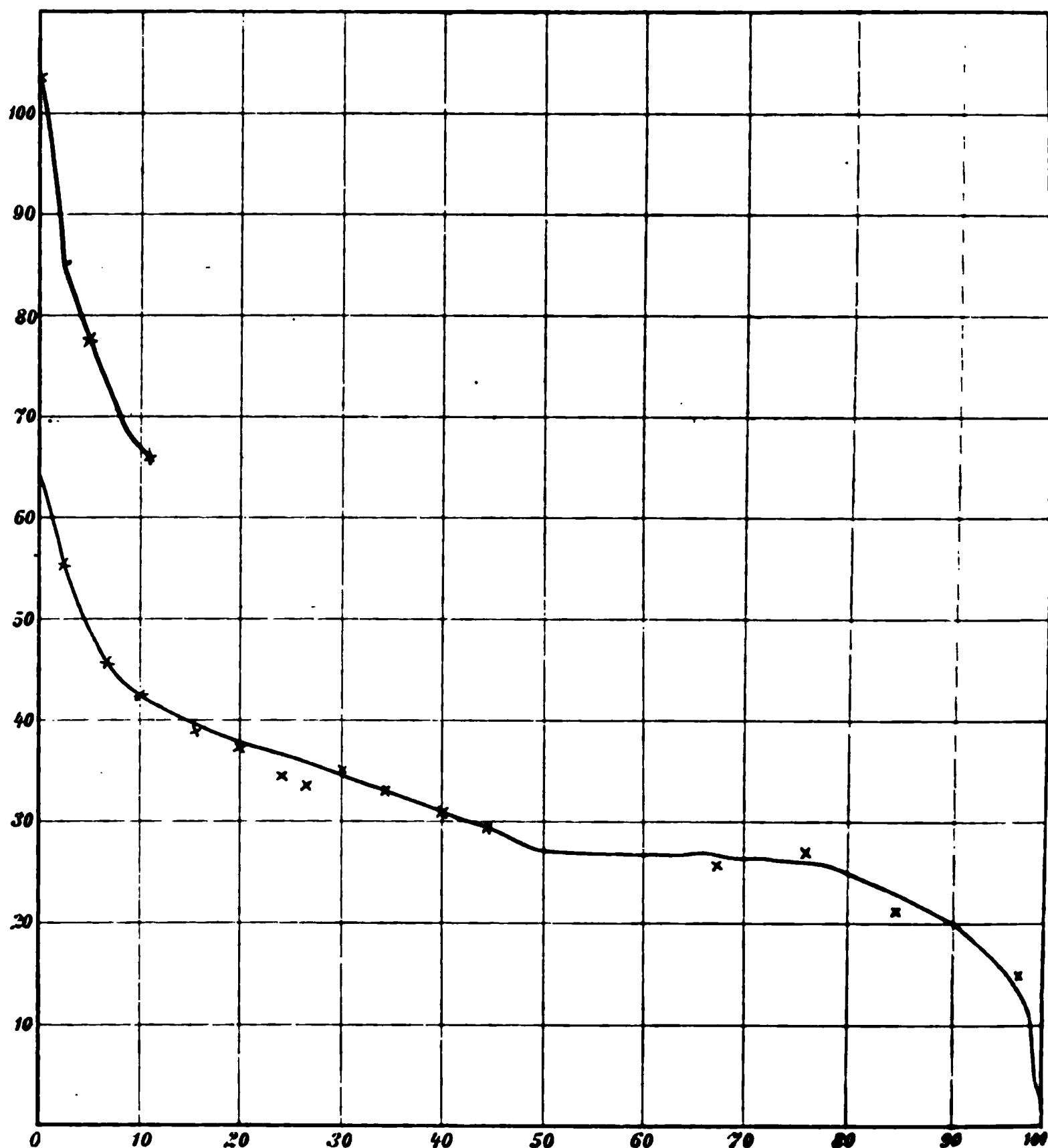


Fig. 29.

Beeinflussung der Lösungstension des KClO_4 durch KMnO_4 .

E. SOMMERFELDT berechnet die Änderung der freien Energie, die mit der Mischkristallbildung verbunden ist, indem W. NERNST'S Formel²

$$Q(x, T) = -RT^2 \frac{d}{dT} \left(\log. \frac{p_0}{p} + x \log. \frac{P_0}{P} \right)$$

anwendbar ist. Hierbei ist T die absolute Temperatur, p_0 die Löslichkeit der ersten Komponente im freien Zustande, P_0 die Löslichkeit der zweiten Komponente im freien Zustand, p die (kleinere) Löslichkeit der ersten nach ihrer Vereinigung zu einem Mischkristall, P die (kleinere) Löslichkeit der zweiten nach ihrer Vereinigung zu einem Mischkristall, R die Gaskonstante im kalorischen Maß, $Q(x, T)$ die Wärmetönung als Funktion von x und T , x die Zahl der Grammoleküle der zweiten Komponente, welche im Mischkristall neben 1 Grammolekül der ersten Komponente vorhanden ist.

¹ N. J. f. Min. 1901, Bl.-Bd. XIV. — ² Vergl. Nernst, Theoret. Chem. (4. Aufl.) S.

dem Zusatz von KClO_4 zu KMnO_4 überwiegt der KMnO_4 -Gehalt in ng gegenüber denjenigen in den Mischkristallen.

die Löslichkeit der Mischkristalle von KClO_4 und KMnO_4 mit überm KClO_4 werden folgende Werte gefunden:

Ein Liter enthält Milligramm-moleküle.		Die Mischkristalle enthalten Molekularprozente:	
KClO_4	KMnO_4	KClO_4	KMnO_4
103,81	0,00	100	0,00
78,01	75,11	95,28	4,72
67,10	124,12	89,49	10,51
0,00	425,05	0,00	100,00

n hat nun die Werte einzusetzen:

$$\left| \begin{array}{l} p_0 = 103,8 \\ p = 67,1 \\ p_0 = 425 \\ p = 124 \end{array} \right| T_1 \quad \left| \begin{array}{l} p_0 = 63,9 \\ p = 42,0 \\ p_0 = 264,3 \\ p = 77,0 \end{array} \right| T_2$$

linken Seite der Formel erhält man 0,252, auf der rechten 0,243, wenn Zahlen benutzt, um den Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Lösungs- u prüfen, indem in die Formel

$$\left| \log. \frac{p_0}{p} + x \log. \frac{P_0}{P} \right| T_1 = \log. \left| \frac{p_0}{p} + x \log. \frac{P_0}{P} \right| T_2$$

te eingesetzt werden, wobei $x = 0,117$. Wenn man dieselbe Rechnung chungen ausführt, die noch ärmer an KMnO_4 sind, wird die Differenz $\tau = 0,0496$; dann müssen, eingesetzt werden

$$\left| \begin{array}{l} p_0 = 103,8 \\ p = 78,0 \\ p_0 = 425 \\ p = 75,1 \end{array} \right| T_1 \quad \left| \begin{array}{l} p_0 = 63,9 \\ p = 49,0 \\ p_0 = 264,3 \\ p = 49,9 \end{array} \right| T_2$$

ie linke Seite
0,1614, die
0,1512; da

so nahezu Null

ist auch die
swärme Q (x ,
Mischkristalle
und ist nach
MERFELDT das
ON BABOSCHE
, welches für
Dampfdrucke
nter Lösun-
ltig ist, auch
e kristallisier-
mengen gilt,
ämlich die re-
Löslichkeits-
niedrigung

und also $\frac{p}{p'}$ von der Temperatur unabhängig ist. (Fig. 30.)

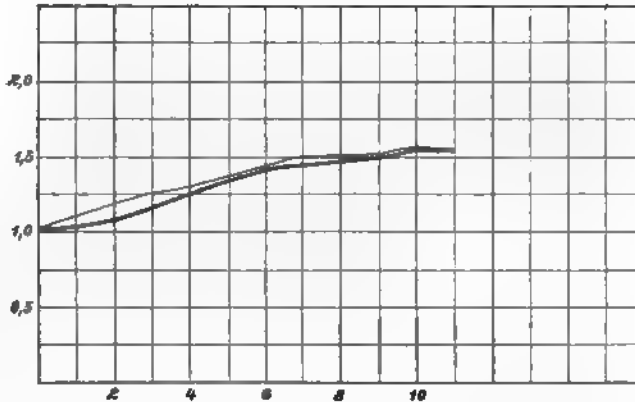


Fig. 30.

BABOS Regel auf Mischkristalle von KClO_4 und KMnO_4 angewandt (nach E. SOMMERFELDT).

Die Ordinaten bedeuten den Quotient p/p' der Löslichkeit (p) des reinen Perchlorats und derjenigen (p'), welche dasselbe besitzt nach Aufnahme einer durch die zugehörige Abszisse dargestellten Quantität KMnO_4 . Die obere Kurve gilt für die höhere Temperatur.

E. SOMMERFELDT schließt aus seinen Versuchen, daß die Lösungswärme konstitutive Eigenschaft ist, ebenso wie die Löslichkeit im allgemeinen die isomorphen Mischkristalle unter die physikalischen Gemische zu rechnen. Daraus, daß die für Lösungen giltigen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung zu nicht übereinstimmenden Resultaten führen, kann nicht geschlossen werden, daß Mischkristalle mit physikalischen Gemengen nicht vergleichbar seien. Gegenüber führen die für physikalische Gemenge giltigen Sätze zu Folgerungen, durch das Experiment ihre exakte Bestätigung finden.

Theorie der isomorphen Mischung.

Die ursprüngliche Annahme: Es vertreten sich im Molekül die isomorphen Elemente, wurde bald aufgegeben, und schon M. L. FRANKENHEIM¹ nahm eine innige Durchdringung der Bestandteile an, indem er diese Mischungen mit von Alkohol oder Salzen mit Wasser verglich.

O. PETTERSSON² kommt zu dem Resultat, daß die isomorphen selen- und selensauren Salze ein inniges Zusammenkristallisieren zeigen, also abwechselnde Schichten beider sind, welche zusammentreten.

F. POCKELS³ hat die Frage näher präzisiert und gibt zwei Möglichkeiten an. Eine isomorphe Mischung ist entweder mit einer Lösung vergleichbar, die ein Molekül vertreten sich gegenseitig, an Stelle der Moleküle des dem Mischkristall entsprechenden regelmäßigen Punktsystems befinden sich in regelloser Verteilung Moleküle der verschiedenen gemischten Substanzen; oder ein Mischkristall aus sehr kleinen Kristallindividuen oder sehr dünnen Schichten isomorpher Substanzen aufgebaut, wie es im groben bei der isomorphen Fortwachsung der Fall ist.

F. POCKELS entscheidet sich für keine der beiden Hypothesen.

Von den Hypothesen,⁴ die einen größeren Molekularkomplex als Kristallpartikel oder Kristallmolekül annehmen, und innerhalb dieser letzteren eine Einsetzung einzelner chemischer Moleküle durch ebensovielen einer isomorphen Substanz, wollen wir absehen.

Es kann sich nur darum handeln, ob im Punktsystem die Moleküle teilweise durch solche der anderen isomorphen Komponente ersetzt sind, oder ob der Mischkristall eine feste Lösung ist, oder ob der Mischkristall aus sehr kleinen Kristallindividuen resp. sehr dünnen Schichten der zwei Komponenten aufgebaut ist, wie bei Schichtkristallen. L. SOHNCKE nimmt an, daß in dem regelmäßigen Punktsystem ein Teil der Molekülschwerpunkte durch Moleküle der einen Substanz, der andere Teil durch Moleküle der zweiten Verbindung besetzt seien, so daß die einzelnen Moleküle sich gegenseitig bei dem Aufbau des Kristalls vertreten. Während nach P. GROTH (siehe Nachtrag) im Punktsystem ein beliebiges Atom der Atome durch Atome der isomorphen Art ersetzt sein kann und ein Kristall um so homogener sein wird, je gleichmäßiger die Vertretung der vertretenen Atome ist; jede der Komponenten tritt mit ihrem spezifischen Volumen ein, so daß die Summe der Volumina der Komponenten gleich dem Volumen der Mischung ist. J. W. RETGERS ist der Ansicht, daß die isomorphen Mischkristalle durch Ersatz der Kristallmoleküle entstehen. G. TSCHERMAK (Mineral., 24) zeichnet die isomorphen Mischungen als innige parallele Verwachsungen.

VAN'T HOFF⁵ stellte bekanntlich die isomorphen Mischungen zu festen Lösungen, sie müßten sich also in flüssigen Lösungen in jedem Verhältnis sowohl physikalisch als chemisch völlig homogen verhalten, und ihre Mischbarkeit erstreckt sich auf die eigentlichen Moleküle. H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM⁶

¹ Journ. f. prakt. Chemie, **26**, 1842, 257. — ² Berl. Ber. 1876, **9**, 1676. — ³ Min. 1892, Bl. Bd. VIII, 117. — ⁴ A. FOCK, Einleitung in die chemische Kristallographie, ⁵ Z. f. phys. Ch. V, 322. — ⁶ Z. f. phys. Ch. VIII, 1891, 504.

unter der Voraussetzung dieser Annahme im Gleichgewichtszustande einer bestimmten Zusammensetzung der Mischkristalle resp. einer bestimmten molekularen Lösung auch bestimmte Konzentrationen der flüssigen Lösung entsprechen, vorausgesetzt, daß Temperatur und Druck konstant sind.

Wenn daher c_1, c_2 die Konzentrationen zweier isomorphen Salze in der flüssigen Lösung, x_1, x_2 die Konzentrationen oder Molekularprocente in den Misch-

kristallen sind, so müssen $\frac{c_1}{x_1}$ und $\frac{c_2}{x_2}$ konstant sein, wenn die Molekulargröße in der festen und flüssigen Lösung dieselbe wäre. Um diesen Punkt dreht sich die Diskussion zwischen A. FOCK und G. BODLÄNDER.

G. BODLÄNDER¹ glaubt, daß in den isomorphen Mischungen Molekülverbindungen zwischen den gemischten Substanzen vorkommen können, was dadurch wahrscheinlich gemacht wird, daß solche Molekülverbindungen auch in den flüssigen Lösungen isomorpher Stoffe auftreten; er sucht dies durch die Löslichkeitsverhältnisse der Mischkristalle von NH_4Cl und KCl , von Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat zu stützen.

G. BODLÄNDER wendet sich auch wegen der Schmelzpunkte isomorpher Mischungen gegen die Ansicht, daß letztere feste Lösungen seien. Er schließt aus allen diesen Umständen, daß für die isomorphen Mischungen die Löslichkeitsgesetze keine Geltung haben.

Nach G. BODLÄNDER ist die Mischbarkeit fester Stoffe in der Regel noch an sehr enge Grenzen der chemischen Ähnlichkeit gebunden, als bei flüssigen Körpern; es müssen zwei Verbindungen einen oder mehrere Bestandteile gemeinsam haben und ihre unterscheidenden Bestandteile müssen sehr ähnlich sein, damit Isomorphie statfinde. Die Isomorphie ist umso vollständiger, je bei größerer Verschiedenheit der unterscheidenden Bestandteile, je größer das Gewicht der gemeinsamen Bestandteile im Verhältnis zum Gesamtgewicht des Moleküls ist. Es ist sehr wahrscheinlich, daß dieses Verhältnis von Wichtigkeit ist und daß bei großem Molekül größere Unterschiede der verschiedenen Bestandteile möglich sind; übrigens zeigte O. MÜGGE (p. 56), daß auch bei parallelen Verwachsungen eine gewisse chemische Ähnlichkeit nicht fehlt.

H. AMBRONN und LE BLANC² sind der Ansicht, daß es sich bei isomorphen Mischungen nicht um molekulare Durchdringung, sondern um ein gröberes Gemenge handle, es sind Schichtkristalle, in denen die einzelnen Schichten aus reinen Bestandteilen bestehen und merkliche Dicke haben. Diese Ansicht wurde von F. W. KÜSTER³ und G. BODLÄNDER⁴ bekämpft. Letzterer bemerkt, daß man bei gegebener Temperatur drei Stoffe, Lösungsmittel und Komponenten in drei Phasen nebeneinander bestehen, was nur bei unveränderlicher Zusammensetzung jeder Phase möglich ist.

F. W. KÜSTER hat sich später gegen die Einreihung der isomorphen Mischungen zu festen Lösungen ausgesprochen; in den ersteren findet nicht wie bei letzteren die Diffusion der gelösten Substanz statt, während in jenen die Moleküle der gelösten Substanz an dem Aufbau des Kristalls beteiligt sind und daher die festen Gleichgewichtslagen durch die Kräfte, welche die Orientierung der Kristallmoleküle bedingen, gebunden sind. Nach E. v. FEDOROW gibt es eine Anordnung der sich mischenden Moleküle (Z. f. Krist. **30**, 17).

Nach W. NERNST zeigt sich die Analogie zwischen flüssigen und isomorphen Gemischen darin, daß ebenso wie Maximaltension und Zusammensetzung des von flüssigen Gemischen entsandten Dampfes kontinuierlich mit dem Mengenverhältnis der Komponenten wechselt, sich auch die Konzentration und die Zusammensetzung der gesättigten Lösung von Mischkristallen stetig mit dem Mengenver-

¹ Vergl. Kap. III, p. 16. — ² Ber. d. math.-phys. Kl. der Kgl. sächs. Ges. d. Wissenschaften 1894, s. 173—184. — ³ Z. f. phys. Chem. XVI, p. 525. — ⁴ N. J. f. Min. Beil., Bd. XII.

Trotz vieler einschlägiger Beobachtungen und theoretischer Betrachtungen, also die Fortschritte in der Erkenntnis des Wesens des Isomorphismus im letzten Dezennium nicht sehr vorgeschritten, gerade die wichtige Frage, ob isomorphe Mischkristalle molekulare Gemenge sind oder nicht, bleibt ungelöst.¹

Übersicht. — Die Eigenschaften der Mischkristalle sind teils additive und konstitutive; zu den ersteren gehören die optischen Eigenschaften (oder mindestens hängen sie wie bei den Achsenwinkeln mit additiven zusammen), die Eigenschaften des spezifischen Volums, nur zum Teil die Schmelzpunkte.

Eine konstitutive Eigenschaft ist die Löslichkeit der Mischkristalle und teilweise die Lösungswärme.

Die Frage, ob isomorphe Mischungen feste Lösungen sind, wird von vielen Forschern bejaht, und haben sich J. H. VAN'T HOFF, W. NERNST, W. OSTWALD, FOCK, E. SOMMERFELDT, R. WEGSCHEIDER dafür ausgesprochen; letzterer nimmt sie als feststehende Tatsache an, dagegen möchte ich darauf hinweisen, daß dies nicht sichergestellt ist, wenn auch manche Tatsachen dafür sprechen, dürfen jedoch die Einwürfe gegen jene Annahme, die G. BODLÄNDER, STORTENBECKER u. a. vorbringen, nicht übersehen werden. Ich halte die Frage nicht für entschieden, wenngleich ich erstere Ansicht für wahrscheinlich halte.

Anomale Mischkristalle.

Rechnet man die isomorphen Mischkristalle zu den festen Lösungen, so kommt man zu dem Schlusse, daß es eine zweite Art solcher Phasen gibt, die vor allem keine chemische Analogie besitzen, solche sahen wir bereits bei den massenisomorphen Mischungen. Es gibt aber noch andere Klassen solcher physikalischer Gemenge. Beschränken wir uns auf Mischkristalle, so können wir von den bekannten Körpern vor allem die erwähnten massenisomorphen, dann die dilut gefärbten Kristalle und eine dritte Klasse von chemisch nicht analogen und auch ihrer Symmetrieklasse nach verschiedenen Körpern rechnen, deren Typus die Salmiakmischkristalle sind.

Zu den anomalen Mischungen gehören vielleicht auch die von B. DOSS² beschriebenen Calcitkristalle, welche bis gegen 4⁰/₀ Gipssubstanz enthalten.

Andere gehören indes nicht dem Mineralreiche an, diese Körper, welche nicht in den Rahmen unserer Darstellung gehören, sind von J. W. RETGERS, D. LEHMANN, BAKHUIS-ROOZEBOOM erforscht worden, insbesondere hat letzterer die Mischkristalle von FeCl₃ und NH₄Cl ausführlich behandelt, sie wurden früher gemeinsam mit den isomorphen Kristallen behandelt, ihre Zusammensetzung variiert kontinuierlich mit der der flüssigen Phase. Auch unter den Silikaten scheinen solche anomale Mischungen möglich. Zu letzteren rechnet A. JOHNSEN⁴ auch die später besonders zu betrachtenden Zeolithe.

Bei manchen Schmelzen konstatiert man, daß das in bedeutendem Überchusse vorhandene Silikat das andere aufnehmen kann, es bilden sich anomale Mischkristalle. So bei Zusammenschmelzen von NaAlSiO₄ und KAlSi₂O₆; es bilden sich nephelinähnliche Mischkristalle, solange das Verhältnis beider nicht 1:1 ist und das Natriumsilikat überwiegt. J. LENARČIČ⁵ untersuchte eine von mir dargestellte Mischung von 1 Hedenbergit und 4 Eläolith, hierbei hatte der

¹ Die Versuche E. SOMMERFELDTs dürften doch nicht ganz beweisführend sein für die Frage, ob gegenseitige molekulare Durchdringung oder Überlagerung von sehr dünnen Lamellen stattfindet, wenngleich sie erstere Ansicht erheblich bekräftigen. O. LEHMANN findet einen wesentlichen Unterschied zwischen isomorphen Gemischen und flüssigen Lösungen darin, daß bei der Bildung von Mischkristallen nicht nur eine obere, sondern auch eine untere Grenze der Aufnahmefähigkeit existiert. (Flüssige Kristalle, p. 160—164.) — ² Vergl. auch R. BRAUNS N. J. Miner. 1898. — ³ N. J. f. Min. 1891, I, 105. — ⁴ Eine mikroskopische Untersuchung nicht isomorpher Mischkristalle hat O. LEHMANN vorgenommen. (Z. f. Krist. 1, 489, 8, 433.) Vergl. auch: Flüssige Kristalle, p. 166. — ⁵ Zentralblatt. 1903, 147.

letztere den Hedenbergit aufgenommen; ebenso kann Augit 5 % Labrador nehmen. Drei Möglichkeiten können diese Erscheinungen erklären: 1. Es bilden sich isodimorphe Mischkristalle, eine unwahrscheinliche Hypothese. 2. Es entstehen adsorptionsähnliche Mischungen. 3. Das vorherrschende Mineral nimmt von dem zweiten die Bestandteile im Verhältnisse eines isomorphen Silikates auf; der Rest des zweiten Silikates scheidet sich als Glaseinschluß aus. Den zweiten Fall halte ich für den wahrscheinlicheren.

Mit den anomalen Mischkristallen hat sich in letzterer Zeit A. JOHNSEN beschäftigt, er rechnet sie zu den homogenen Gemischen, da keine der Komponenten für sich allein mit denjenigen Lösungen im Gleichgewicht zu sein scheint, in welchen ihre Mischkristalle stabil sind. Eine Hauptbedingung für ihr Zustandekommen wäre nach ihm die Analogie der Kristallstruktur ihrer Komponenten. Zwei reguläre Körper mit verschiedenen Raumgittern werden sich nicht mischen können, wohl aber ist das nach A. JOHNSEN¹ denkbar von einem regulären Körper mit Würfelgitter und einem rhombischen mit Rektangulärgitter von würfelähnlichen Maschen. Dies scheint jedoch nur auf einen Teil der anomalen Mischungen zu passen.

G. BODLÄNDER² vergleicht die anomalen Mischkristalle mit Adsorptionen. Solche Adsorptionsphasen besitzen andere physikalische Eigenschaften als physikalische Gemische. Bei Mischkristallen von Jod und Jodkalium zeigte E. SOMMERFELD³ daß die Schichtenbildung derartiger adsorptionsartiger Mischkristalle sich durch mikroskopisch nachweisen läßt.

O. LEHMANN (Flüssige Kristalle, p. 176) macht keinen Unterschied zwischen anomalen und isomorphen Mischungen.

Gefärbte Kristalle. — VAN'T HOFF rechnet die homogenen gefärbten Kristalle zu den festen Lösungen; dazu gehören also die meisten gefärbten Mineralien, sowohl solche mit anorganischem Färbemittel, Eisen-, Chrom-, Mangan-, Titan- und anderen Oxyden, als auch die mit Färbung durch Kohlenwasserstoffe.

H. SÉNARMONT, O. LEHMANN, J. W. RETGERS und P. GAUBERT haben Versuche über Färbung von Kristallen durch organische Substanz angestellt.⁴

Nach O. LEHMANN⁵ tritt bei der Färbung der Kristalle — er untersucht organische Substanzen — die Erscheinung auf, daß die gefärbten Kristalle meist viel dunkler sind als die Lösung, aus der sie sich ausscheiden. Auch zeigen verschiedene Flächen verschiedene Anziehungskraft für den Farbstoff, es entstehen Sektoren, die mit den Anwachskegeln vergleichbar sind. Dafür, daß der Farbstoff in irgend einer Weise an der Struktur des Kristalls teilnimmt, spricht der sehr häufige Dichroismus der Kristalle.

Über die künstliche Farbstoffeinlagerung von Kristallen äußert sich O. LEHMANN⁶ dahin, daß, wenn eine Lösung eine ungefärbte Verbindung und einen Farbstoff enthält, so wird sie für jede der beiden Substanzen einen Sättigungspunkt haben; wenn nun der Sättigungspunkt der gefärbten Lösung überschritten wird, so beginnt die Ausscheidung von Kristallen, und diese wachsen so lange ungefärbt, als die Lösung an Farbstoff in bezug auf die Kristalle untersättigt ist. Erst wenn mit sinkender Temperatur die Flüssigkeit als Farbstofflösung in bezug auf die Kristalle ihren Sättigungspunkt erreicht hat, beginnt die Aufnahme des Farbstoffes.⁷

JOS. BLUMRICH⁸ vergleicht die Sanduhrstruktur der Augite mit den bei Versuchen O. LEHMANNs entstandenen verschieden gefärbten Kristallen, die Sektoren zeigen, deren Spitze der Mittelpunkt des Kristalls ist, und deren Basis die wachsenden Kristallflächen bilden.

¹ N. Jahrb. f. Min. 1903, II, 93. — ² N. J. f. Min. Beil. Bd. XII. — ³ Nach O. LEHMANN wäre Adsorptionskraft und molekulare Richtkraft ident (p. 176). — ⁴ Die Untersuchungen über die Natur des Färbemittels der Mineralien sind noch im Anfangsstadium, es gibt gerade unter den Silikaten sehr viele, die keine organische Substanz enthalten. — ⁵ Z. f. physik. Chem. VIII 1891, 553. — ⁶ Ann. d. Phys. u. Ch. 51, 1894, 47. — ⁷ Vergl. J. W. RETGERS, Z. f. physik. Chem. XII, 600. — ⁸ Tsch. min.-petr. Mitt. Bd. 13, 239, 1893.

A. PELIKAN¹ beobachtete sanduhrförmig gebaute Kristalle von Strontium-
t, als er solche aus einer mit Kampescheholz versetzten Lösung wachsen ließ.

Bei Aufnahme von Farbstoffen hat nach H. VATER² der Calcit eine größere
bstumsgeschwindigkeit als in reinem Zustande; wie schon O. LEHMANN stellte
VATER an künstlich gefärbtem Calcit Trichitenbildung fest.

Zu erwähnen ist auch, daß die Brechungsexponenten von Quarz und Fluß-
h bei diluter Färbung Abweichungen zeigen.³

J. W. RETGERS⁴ ist der Ansicht, daß die Färbung der Kristalle in vielen Fällen
ch Kohlenwasserstoffe bedingt sei, die mit der Kristallsubstanz eine feste
ung bilden. Diffusion ist nach ihm auch im festen Zustande möglich (vergl.
entgegengesetzten Ansichten p. 55).

Ein Eindringen von Flüssigkeit in Kristalle habe ich niemals beobachten
men, obgleich ich mehrere Versuche in dieser Hinsicht mit Quarz, Diamant
acht habe und zwar bei etwas erhöhter Temperatur. Dagegen ist ein Ein-
ngen von Gasen in Kristalle bei erhöhter Temperatur von 600° an sehr häufig
l können Reduktions- und Oxydationsvorgänge erfolgen. (C. DOELTER, Edel-
nkunde, 1893. J. W. RETGERS⁵ scheint 1896 diese Versuche nicht gekannt zu
sen.) Jedenfalls ist die von J. W. RETGERS geäußerte Vermutung des Eindringens
Flüssigkeiten in die Kristalle ohne hohen Druck durch meine Versuche
lerlegt. (Über Zeolithe, vergl. p. 173.)

P. GAUBERT⁶ färbte verschiedene isomorphe Nitrate mit Methylenblau, er
nbt, daß die Kristalle keine Einwirkung auf die Moleküle des Farbstoffs be-
zen, das Methylenblau kann auf die Kristallform Einfluß nehmen, nicht durch
ne Gegenwart in der Lösung, aber durch seine Assoziation mit dem Salz, dieser
ffluß steht mit der P. CURIESchen Auffassung des Einflusses der Oberflächen-
nnung im Zusammenhang. Er nimmt Einlagerung von kleinen Kristallen an
d zieht die Oberflächenspannung zwischen den Kristallformen und der Flüssigkeit
ran, welche nach ST. BERENT⁷ von einer Fläche zur anderen wechselt; sind
e Spannungen gleicher Art, so tritt Anziehung und im gegenteiligen Falle Ab-
öbung ein.

Wenn man annimmt, daß die Oberflächenspannung der Flächen des Nitrats
nd des Farbstoffs gleich sind, so können diese beiden chemisch ganz ver-
hiedenen Körper einander anziehen. Dagegen glaubt A. JOHNSEN,⁸ daß es
ch hier um mechanische Gemenge handelt.

Nach ihm⁹ scheiden die dilut gefärbten Kristalle vom Typus des H. SÉNAR-
ONischen und P. GAUBERTSchen auf Grund der Phasenlehre aus der Gruppe
er festen Lösungen aus. Es handelt sich hier um mechanische Gemenge,
ventuell um regelmäßige Verwachsungen, nicht um physikalische Gemische.

O. LEHMANN¹⁰ sagt: Die Kraft, welche die Moleküle zwingt, sich an einen
Kristall anzusetzen, ist mit der Adsorptionskraft identisch; er verweist auch auf
ie Ähnlichkeit gefärbter Kristalle mit Mischkristallen.

Einteilung der isomorphen Körper.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, eine Einteilung isomorpher und ähnlich
erwandter Körper zu geben; so unterscheidet G. WYROUBOFF geometrische,
hemische, optische Isomorphie. O. LEHMANN unterscheidet sieben Arten ver-
andter Körper. Gewöhnlich unterscheidet man isomorphe, isodimorphe, morpho-

¹ Ibid., p. 258. — ² Z. f. Krist. 24, 1895, p. 366. — ³ H. DUFET, Bull. soc. min. 1890, 271 u.
. HLAWATSCH, Z. f. Krist. 1897, 27, 605. — ⁴ Z. f. phys. Ch. XX, 481. — ⁵ Z. f. phys. Chem.
, 1892, 556. — ⁶ Bull. soc. min. 23, 1900. — ⁷ Z. f. Krist. 26, 1896, 529. — ⁸ Nach P.
AUBERT genügten zur Färbung von 1 gr Bleinitrat ein $\frac{1}{7500}$ gr Methylenblau. — ⁹ N. J. f. Min.
03, II, 93. — ¹⁰ Flüssige Kristalle, 176.

trope Körper. Während die Kristallographen das Hauptgewicht auf die morphologische Ähnlichkeit der Verbindungen und die physikalischen Eigenschaften Mischkristalle legen, ist bei den Chemikern zumeist der Verlauf der Löslichkeits- und Dampfspannungskurven von Mischkristallen als Einteilungsgrund angenommen worden.

So beruht auch die Definition von J. W. RETGERS auf den Eigenschaften Mischkristalle. Für den Mineralogen ist dies etwas Missliches, weil ja in der Natur die Bedingungen zur Herstellung einer ununterbrochenen Reihe von Mischkristallen nicht immer vorhanden sind und, trotzdem eine solche möglich ist, die Ergänzung durch die künstliche Darstellung derartiger Reihen auch nicht gelingt. Es ist eben, wie E. SOMMERFELDT¹ richtig bemerkt, von der Natur die Lösungsmittels abhängig, ob aus einem Lösungsgemisch zweier Salze die Komponenten trennt oder als Mischkristalle austreten. In der Natur ist nur der Fall der Trennung häufiger (vergl. p. 54) oder wenigstens jener der einseitigen Mischkristalle, vollkommene Mischungsreihen sind in der Natur äußerst selten.

Allerdings wäre nach W. STORTENBECKER bei isomorphen Mischkristallen die Lücke durch Entstehen sehr kleiner Kristalle ausgefüllt; er teilt die Mischkristalle in drei Klassen ein nach der Lage der Löslichkeitsisothermen.

Ich kann mich aber doch nicht der Ansicht W. STORTENBECKERS anschließen, daß Verbindungen, in deren Mischungsreihe eine Lücke existiert, isomorph sein können. Wenn zwei Verbindungen sehr verschiedene Löslichkeiten zeigen, so werden Mischkristalle nicht leicht entstehen können, ich glaube auch eine Klasse von isomorphen Substanzen aufstellen zu müssen, die keine Mischbarkeit zeigen.

Betrachtet man die chemisch und die kristallographisch verwandten Körper, so wird man unschwer von den in beider Hinsicht verwandten die nur nach einer Richtung einander ähnlichen trennen, die ersteren sind die isomorphen, die zweiten können im Verhältnis der Isodimorphie oder der Morphotropie stehen. Hierbei wird letzterer Begriff aber vielfach ohne nähere Definition als ein weiterer angewendet und sollte eingeschränkt werden. Wir haben folgende Verwandtschaftsgrade:

1. Vollkommene Analogie der Form und des chemischen Bestandes, vollkommene Mischbarkeit. Beispiel: Alaune.

2. Vollkommene Analogie der Form, vollkommene Mischbarkeit, geringere chemische Ähnlichkeit. Beispiel: Plagioklase.

3. Vollkommene chemische und kristallographische Ähnlichkeit, geringere Mischbarkeit resp. Lücken in der Mischungsreihe. Beispiel: MgCO_3 , FeCO_3 .

Die eben aufgezählten sind die streng isomorphen Körper, an diese reißen sich die isodimorphen.

4. Verschiedene Kristallklasse, große chemische Analogie, ununterbrochene Mischungsreihe. Beispiel: Eisenvitriol und Bittersalz.

5. Verschiedene Kristallklasse, chemische Analogie (mitunter Differenz im Wassergehalt), Mischbarkeit, unterbrochene Mischungsreihe, manchmal Doppelsalzbildung. Beispiel: K- und Ag-Nitrat.

6. Chemische Analogie. Verschiedene Symmetrieklasse, jedoch Ähnlichkeit in der Form, Winkeln und Spaltbarkeit. Keine Mischbarkeit. Beispiel: NaCl oder CaCO_3 und MgCO_3 , Enstatit und Diopsid. Solche Körper von geringerem Isomorphiegrad kann man als symmorph bezeichnet.

7. Geringere chemische Analogie, sowie geringere kristallographische und physikalische Ähnlichkeit, erstere oft nur in gewissen Zonen. Keine Mischbarkeit. Z. B.: Valentinit und Antimonglanz, Zinkit ZnO und Wurtzit ZnS , Glaserit und Chlorit. Dies sind die eigentlichen morphotropen.

¹ N. J. f. Min. 1902, II, 43.

8. An diese reihen sich noch Körper an, welche nur sehr geringe chemische Ähnlichkeit haben, aber kristallographisch sehr verwandt sind und Mischbarkeit, es sind dies die massenisomorphen. Der Grad der Isomorphie ist geringer.

9. Schließlich wären noch die anomalen Mischkristalle zu nennen. Bei Salmiak und Eisenchlorid, vielleicht manche Silikatgemenge, welche zu den Mischkristallen zu rechnen sind.

Kapitel VI.

Morphotropie.

Beziehungen zwischen Kristallform und chemischer Zusammensetzung finden sich auch bei Körpern, die man nicht mehr als isomorphe bezeichnen kann. BRENT, NICKLÈS, L. PASTEUR u. a. erkannten bei organischen Substanzen, welche nicht mehr unter die Definition der Isomorphie fielen, eine gewisse Verwandtschaft.¹ GROTH fand, daß in Benzolderivaten bei Substitution eines Wasserstoffatoms durch Cl, Br gewisse regelmäßige Änderungen der Kristallformen erfolgen. HJORTDAHL hatte jene Erscheinungen der geringeren Verwandtschaft als partielle Isomorphie bezeichnet, während P. GROTH dafür den Namen der Morphotropie schuf. Er² bezeichnete damit die gesetzmäßige Änderung einer Kristallform durch den Wasserstoff substituierenden Eintritt eines neuen Atoms oder einer Atomgruppe, wobei die Art und Größe der Deformation von der Natur des substituierenden Atoms und der Stellung des substituierten H-Atoms und der Größe des chemischen Moleküls abhängt. Der Begriff Morphotropie hat aber seither viele Veränderungen erlitten und ist sehr verallgemeinert worden. A. ARZRUNI definiert sie als jede Änderung, die durch partielle Substitution im Molekül durch Umlagerung, Polymerisation oder durch Addition bei einer gegebenen Kristallform hervorgebracht wird. Die eigentliche Morphotropie im P. GROTHschen Sinne ist mehr für organische Körper von Wichtigkeit.

R. BRAUNS unterscheidet zwischen symmorphen Körpern und isomorphen: Symmorph sind solche Körper, die nach Form und Zusammensetzung entfernter verwandt sind und daher nicht mehr die Eigenschaft besitzen, Mischkristalle zu bilden, in denen die physikalischen Eigenschaften Funktionen der chemischen Zusammensetzung sind, wie die isomorphen. Bei diesen tritt die Ähnlichkeit in Form, Habitus, Kristallwinkeln, nicht aber in dem Symmetriegrad hervor,³ unter fehlt ihnen die größere chemische Ähnlichkeit.

G. LINCK hat sich ebenfalls mit den morphotropen Körpern beschäftigt und sagt:

»Der Kristall mit seinen physikalischen, ja bis zu einem gewissen Grade auch mit seinen chemischen Eigenschaften ist vorzugsweise das Resultat des Wachstums unter verschiedenen Bedingungen.«⁴ G. LINCK definiert daher die morphotropen Körper als chemisch verschiedene Stoffe mit ähnlichen morphologischen und physikalischen Eigenschaften.

Es würde sich jedenfalls empfehlen, die zwei jetzt in der Morphotropie vorgebrachten Klassen, nämlich solche, welche mehr der G. LINCKschen Definition entsprechen und solche, welche bei sonst großer chemischer und teilweiser morphologischer Ähnlichkeit in verschiedenen Kristallklassen vorkommen und keine Mischkristalle bilden, zu trennen. J. W. RETGERS machte darauf aufmerksam, daß

¹ Siehe die Literatur bei A. ARZRUNI, l. c., p. 229. — ² Pogg. Ann. 1870, 141. — R. BRAUNS l. c., p. 218. — ³ Z. f. phys. Chem. XIX, p. 195.

bei morphotropen Verbindungen im Gegensatz zu isomorphen eine sprunghafte Änderung der Eigenschaften vorliegt.

Mit der chemischen Zusammensetzung ändern sich die Verwandtschaftsgrade, nach R. BRAUNS ist Morphotropie eine weit verbreitete Erscheinung. Isomorphismus und Symmorphismus wären Spezialfälle der Morphotropie. Eine andere Auffassung der Morphotropie tritt uns in den Bemerkungen A. ARZRUNI entgegen.

»Den Übertreibungen auf dem Gebiete des Isomorphismus und den Bestrebungen, den Begriff desselben zu erweitern, konnte durch gewissenhafte Forschungen und Präzisierung der Begriffe zuletzt Halt geboten werden. Bei der Morphotropie, welche sich mit viel entfernteren Ähnlichkeiten und viel vageren Vergleichen begnügt, fehlt es vorläufig an einem Kriterium, um bestimmte Grenzen einzuhalten, und es bleibt immer noch der Willkür Tür und Tor offen.

Richtig wäre es, die Morphotropie genauer zu präzisieren, was bisher nicht geschehen ist.

Es ist nun gegenwärtig in der Mineralogie das Bestreben ersichtlich, den Ausdruck »Isomorphie« möglichst zu präzisieren und enge zu fassen und wegen geringfügiger Unterschiede, wie bei den Plagioklasen oder bei der Goethitgruppe solche früher für isomorphe Körper gehaltene nunmehr als »morphotrop« zu bezeichnen. Dadurch wird zwar der Begriff der Isomorphie ein enger, dafür der der Morphotropie ein sehr trüber, es ist aber fraglich, ob dieser Vorteil so groß ist, um dem auftretenden Übelstande das Gleichgewicht zu halten, daß die doch einander nahestehenden Gruppen des Mineralreiches nunmehr zerrissen werden. Ich glaube, es würde sich mehr empfehlen, mit W. NERNST² verschiedene Grade der Isomorphie zu unterscheiden, vor allem sollten Körper wie die Plagioklasse, welche Mischkristalle bilden, nicht unter die morphotropen gerechnet werden, wie dies A. ARZRUNI tut.

Nur isomorphe und isodimorphe Körper bilden Mischkristalle, die der massen isomorphen sind anomale Mischkristalle, die nur unter besonderen, neuen Bedingungen in den Bereich der Phasenlehre gebracht werden können. Es scheint wünschenswert, den allmählich zu einem vagen gewordenen Begriff der Morphotropie mehr zu präzisieren. Im Mineralreich gehören manche als morphotropen Verbindungen gekennzeichnete Körper eher zu den isomorphen, alsdann sind aber die jetzt als morphotrope bezeichneten in zwei Klassen zu trennen, wovon die erste mit dem Ausdrucke symmorph³ ungefähr im Sinne von R. BRAUNS zu bezeichnen und von den eigentlichen morphotropen zu trennen wäre. Bezüglich mancher ist es allerdings schwer zu sagen, ob sie isomorph oder nur symmorph wären, da im Mineralreich die Mischbarkeit schwer festzustellen ist. Der Unterschied beider ist nur ein gradueller.

1. Eine erste Gruppe muß vielleicht eher zu den isomorphen zu rechnen sein, und wäre meiner Ansicht nach unbedingt aus den morphotropen auszuscheiden. Hierzu gehört die Goethitgruppe, die chemisch sehr große Analogie zeigt, gleichen Kristallhabitus und gleiche Spaltbarkeit besitzt, aber im Prismenwinkel sich mehr unterscheidet, als dies sonst bei isomorphen zutrifft.

Diaspor	$\text{H}_2\text{Al}_2\text{O}_4$	$a : b : c = 0,9372 : 1 : 0,6039$	Prismenwinkel = $86^{\circ}17'$
Goethit	$\text{H}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$	$a : b : c = 0,9185 : 1 : 0,6068$	„ = $85^{\circ}8'$
Manganit	$\text{H}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$	$a : b : c = 0,8441 : 1 : 0,5448$	„ = $80^{\circ}20'$

Der Manganit zeigt daher eine größere Abweichung als das sonst bei isomorphen Körpern der Fall ist. Hierher gehören vielleicht auch Forsterit Mg_2SiO_4 und

¹ l. c., p. 231. — ² Theoret. Chemie, IV. Aufl., p. 184. — ³ W. MUTHMANN hat den Ausdruck symmorph zuerst angewandt, aber in anderem Sinne wie R. BRAUNS oder ich. wendet ihn auf massenisomorphe Körper oder auf anomale Mischungen an. Z. f. Krist. 19, 36

ticellit Ca Mg Si O_4 , beide rhombisch, diese sind nach R. BRAUNS symmorph.

2. Als *symmorph* will ich solche Körper bezeichnen, welche bei größerer chemischer Analogie geringere kristallographische Übereinstimmung zeigen oder bei geringer Übereinstimmung in den Winkeln, Spaltbarkeit, optischen Eigenschaften zu verschiedenen Kristallklassen angehören. Sie bilden keine Mischkristalle.

Zu diesen symmorphen gehören Sassolin, B(OH)_3 triklin und Al(OH)_3 Hydrat, monoklin, ebenso gehören hiezu K Cl , Sylvin, plagiëdrisch-regulär und Na Cl regulär-holoëdrisch, das sind verwandte Körper, die aber verschiedenen Symmetriegrad haben und daher nicht zu den streng isomorphen zu rechnen sind; sie bilden keine Mischkristalle, auch wenn die Löslichkeit wenig verschieden ist.

Bei den Haloidsalzen einwertiger Metalle bilden K Cl und Na Cl keine Mischkristalle, während K Cl und $\text{NH}_4 \text{Cl}$ eine sehr große Lücke in der Mischungslücke zeigen.

Isomorph sind: Na Cl , Ag Cl , Ag Br , Ag I , ebenso K Cl , K Br , $\text{NH}_4 \text{Cl}$, $\text{NH}_4 \text{Br}$. Nach B. GOSSNER¹ wäre $\text{NH}_4 \text{Cl}$ vielleicht dimorph, was J. W. RETGERS bestritten hatte.

Hierher gehören dann noch Ca CO_3 (Calcit) und Mg CO_3 und deren Doppelkristalle, der Dolomit,² ferner in der Pyroxengruppe Enstatit, Wollastonit, Diopsid, ebenso sind die Sulfate $\text{K}_2 \text{SO}_4$ (pseudo-hexagonal, eigentlich rhombisch), und $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ (hexagonal) symmorph.

3. Zu den wirklich morphotropen Körpern gehören Körper mit entferntester chemischer Verwandtschaft und auch größeren kristallographischen Unterschieden.

Eine wirklich morphotrope Reihe im Sinne P. GROTHS besteht aus folgenden Körpern, bei denen die Unterschiede im Achsenverhältnis größer sind als bei isomorphen³

Chrysoberyll	$\text{Be Al}_2 \text{O}_4$
Göthitgruppe	$\text{H}_2 \text{R}_2 \text{O}_4$
Ludwigit	$\text{Mg}_2 \text{O Fe BO}_4$

1. den Silikaten der Olivengruppe $\text{Ca}_2 \text{SiO}_4$, $\text{Fe}_2 \text{SiO}_4$, $\text{Mn}_2 \text{SiO}_4$, dann dem pseudo-hexagonalen Trimerit Mn Be SiO_4 , dem hexag.-rhomb.-tetartoëdrischen Phenakit ($\text{Be}_2 \text{SiO}_4$) und Dioptas und dem Willemitt ($\text{Zn}_2 \text{SiO}_4$).

F. RINNE⁴ vergleicht die Kristallform der Metalle mit der ihrer Oxyde-, Sulfide-, Hydroxyde- und Halogenverbindungen und findet zwischen ihnen nahe Übereinstimmung, man könnte daher die vielen Formen auf geringe Typen zurückführen; dieses Wiederkehren der Typen der Kristallformen hat F. RINNE Isotypie genannt. Seine Anschauung wird jedoch von J. W. RETGERS⁵ bekämpft.

Immerhin ergeben sich aus der Zusammenstellung F. RINNES⁶ wertvolle Beziehungen, namentlich für den Vergleich zwischen morphologischen Eigenschaften und chemischem Bestand; für eine Gruppe von Oxyden und Sulfiden hatte er schon früher auf Beziehungen hingewiesen.⁷ Die Reihe des Antimonglanzes $\text{As}_2 \text{S}_3$, $\text{Sb}_2 \text{S}_3$, $\text{Bi}_2 \text{S}_3$ möchte ich wohl als eine isomorphe bezeichnen, sie hat aber morphotrope Beziehungen mit $\text{As}_2 \text{O}_3$, $\text{Sb}_2 \text{O}_3$; um eine Ähnlichkeit der Achsenverhältnisse über die Reihen zu erhalten, muß man die Achsen a und c mit 3 multiplizieren und das Verhältnis $3a : b : 3c$ mit dem $a : b : c$ der Sulfide vergleichen, gegen steht $\text{Bi}_2 \text{O}_3$ dem $\text{Bi}_2 \text{S}_3$ noch näher. Die Spaltbarkeit ist bei allen analog.

$\text{Sb}_2 \text{O}_3$	rhombisch	$3a : b : 3c = 1,1741 : 1 : 1,0100$
$\text{Sb}_2 \text{S}_3$	„	$a : b : c = 0,9928 : 1 : 1,0179$
$\text{Bi}_2 \text{O}_3$	„	$a : b : c = 0,8165 : 1 : 1,0640$
$\text{Bi}_2 \text{S}_3$	„	$a : b : c = 0,9680 : 1 : 0,9850$
$\text{As}_2 \text{O}_3$	monoklin	$3a : b : 3c = 1,2120 : 1 : 1,0335$
$\text{As}_2 \text{S}_3$	rhombisch	$a : b : c = 0,9240 : 1 : 1,0524$

¹ B. GOSSNER, Z. f. Krist. 38, 110. — ² Falls man ihn nicht in die Gruppe 1 einreihen will. — ³ W. C. BRÖGGER, Z. f. Krist. 1890, 18, 377. — ⁴ N. J. f. Min. 1894, I, 1. — ⁵ Z. f. phys. Chem. XV. 579. — ⁶ Z. d. d. geol. Ges. 1890, 62. — ⁷ Vergl. M. BAUER, Mineralogie, p. 449.

Ebenso ist ZnO mit ZnS verwandt und auch mit CdS, welches wieder ZnS isomorph ist; man muß, um die Ähnlichkeit von ZnO mit ZnS hervorzuheben, das Achsenverhältnis $a : \frac{1}{2}c$ nehmen, welches dann mit dem Verhältnis der beiden übrigen gut übereinstimmt.

Nach A. HAMBERG ist die Hämatitgruppe Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Ti_2O_3 rhomb. von der tetartoëdrischen Ilmenitgruppe zu trennen, zu letzteren gehört Pyrophanit MnTiO_3 , dann das hexagonale Kalksilikat CaSiO_3 , vielleicht auch der Braunit $\text{Mn}(\text{MnSi})\text{O}_3$ und der Katapleit.

A. ARZRUNI rechnet wohl mit Unrecht, wie erwähnt, Anorthit und Albit zu den morphotropen Verbindungen. Als morphotrope Reihe betrachten W. BRÖGER und H. BÄCKSTRÖM die Mineralien der Helvingruppe, die Granate und Glieder der Sodalithgruppe, A. ARZRUNI den Meionit $\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_6\text{O}_{25}$ und den Marialit $\text{Na}_4\text{Al}_8\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}$, die G. TSCHERMAK¹ mit Recht als isomorphe betrachtet.²

In der Glimmer- und Chloritgruppe kommen alle möglichen Verwandtschaftsgrade vor, z. B. ist das Achsenverhältnis zwischen beiden, wenn man letztere auf ein nahezu rechtwinkliges Achsenkreuz ($90^\circ 20'$), wie es G. TSCHERMAK tut, bezieht, folgendes:

$$\begin{array}{l} \text{Biotit} \quad a:b:c = 0,5774:1:1,6452 \quad \beta = 90^\circ \\ \text{Klinochlor} \quad a:b:c = 0,5774:1:2,2271 \quad \beta = 90^\circ 20'. \end{array}$$

Die c -Achsen verhalten sich wie 3:4.

Die chemische Ähnlichkeit hat R. BRAUNS³ anschaulich gemacht. In den beiden Gruppen kommen sowohl isomorphe als auch symmorphe und entferntere verwandte Verbindungen vor; manchmal ist die chemische Ähnlichkeit keine sehr prägnante, aber wo Mischkristalle vorkommen, möchte ich solche zu den isomorphen rechnen. Die beiden Gruppen stehen aber im allgemeinen zueinander im Verhältnis der Morphotropie. Es entwickelt sich ein Übergang von streng isomorphen zu weniger isomorphen.

Demnach wären die so enger zu fassenden morphotropen Körper solche, welche größere ähnliche morphologische und physikalische Eigenschaften haben, aber chemisch nicht streng analog sind. Es entspricht dann der Begriff der Morphotropie mehr dem ursprünglichen.⁴

Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung.

Weitere Studien an isomorphen sowohl wie an weiter entfernten Körpern zeigen uns wichtige Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften und den Atomgewichten ihrer Metalle. Von großem Werte sind insbesondere die Arbeiten von A. E. TUTTON. Beschäftigen wir uns zuerst mit den isomorphen Körpern, so kommen insbesondere die optischen Eigenschaften in Betracht, weniger Spaltbarkeit, Härte, thermische Eigenschaften.

Die Spaltbarkeit ist in den meisten Fällen die gleiche, es gibt aber auch manche Ausnahmen. Nur bei regulären Kristallen wird oft dieselbe Spaltbarkeit als Erfordernis bezeichnet, was auch meistens zutreffend ist; seltene Ausnahmen existieren aber auch hierin, wie z. B. bei AgCl und NaCl , die verschiedene Spaltbarkeit zeigen. Daß andererseits dieselbe Spaltbarkeit nicht die Isomorphie beweist, braucht nicht näher ausgeführt zu werden.

¹ W. Akad. Sitz.-Ber. 1883, 88, 1142. — ² Vergl. auch TH. HIORTDAHL, Z. f. Krist. 12, 411. — ³ Chem. Min., p. 221. — ⁴ S. SURAWICZ ist der Ansicht, daß Verbindungen, welche sowohl in wasserfreiem, als auch in wasserhaltigem Zustande vorkommen können, einen Zusammenhang auch bezüglich der Symmetrie ihrer Kristalle aufweisen, insofern, als durch Hydratbildung die Symmetrie vermindert wird; durch Entwässerung wird die Symmetrie erhöht. Bei vielen Substanzen scheinen dies aber doch nicht zu stimmen. (Ber. chem. Ges. 27, 1894, 1306.)

Eine Zusammenstellung der optischen Eigenschaften, wie überhaupt sämtlicher physikalischen Eigenschaften, gab A. ARZRUNI, sowohl in bezug auf Charakter Doppelbrechung, als auch auf Größe der Brechungsquotienten, Refraktionsvalente. Auf die Abhängigkeit der Brechungsexponenten von dem Molekulargewicht hat CH. SORET¹ in der Alaungruppe aufmerksam gemacht.

Bezüglich der thermischen Eigenschaften finden wir bei manchen isomorphen Gruppen eine gewisse Übereinstimmung, welche V. v. LANG, E. JANNEZ und F. PFAFF² konstatiert haben.

Auch bezüglich der Härte isomorpher Reihen sind Beziehungen gefunden worden und haben sich A. SCHRAUF³ und F. PFAFF⁴ damit beschäftigt; ersterer hat, daß für Reihen isomorpher Substanzen die Härte dem spezifischen Volumen umgekehrt proportional ist.

A. E. TUTTON⁵ hat durch genaue Untersuchungen der Kalium-, Rubidium-, Cäsium-Sulfate und Selenate vom Typus $R_2M(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ einen wichtigen Schritt zum Erkenntnis der Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung gemacht, insbesondere hat er zuerst den Einfluß des Atomgewichtes auf die optischen Konstanten studiert.

Sowohl die kristallographischen Eigenschaften als auch die optischen, dann Dichte, das Molekularvolumen, die Löslichkeit sind hier Funktionen des Atomgewichtes.

Eine Zunahme des Atomgewichtes des Alkalimetalls R wird von einer Zunahme des Refraktionsvermögens des Kristalls begleitet und die Refraktionszunahme wird relativ größer, wenn das Atomgewicht steigt.

Was die spezifischen und molekularen optischen Konstanten anbelangt, so werden die Ersetzungen von K durch Rb und von Rb durch Cs von einer Veränderung der spezifischen Refraktion und Dispersion begleitet, deren Betrag einmal so groß ist, wenn die erste Veränderung, als wenn die letztere Veränderung eintritt. Der Einfluß des zweiten Metalls M ist in bezug auf die Veränderungen der molekularen optischen Konstanten nur gering im Verhalten zu jenen von R. Als Schlußergebnis gibt A. E. TUTTON folgenden Satz:

Das Alkalimetall übt vorherrschenden Einfluß auf den Charakter der Kristalle der genannten Salze aus und die genannten kristallographischen Eigenschaften der Salze, die dasselbe zweite Metall M enthaltenden Salze sind in jeder derartigen Gruppe eine Reihe Funktionen des Atomgewichtes des betreffenden Alkalimetalls. Bei den Kalium-, Rubidium- und Calciumsalzen der monosymmetrischen Reihe von Doppelsulfaten $R_2M(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ nimmt das spezifische Gewicht von einem annähernd konstanten Betrage aus für jede der beiden Ersetzungen in der genannten Reihe zu, wenn K durch Rb und letzteres durch Cs ersetzt wird. Die Zunahme des Molekularvolumens tritt ein, wenn K durch Rb und dieses durch Cs ersetzt wird.

Der Wert des Molekularvolumens ist in erster Linie eine Funktion des Alkalimetalls R, Ersetzung des zweiten Metalls M ist von einer relativ geringen Volumenänderung begleitet. Eine Vergleichung der topischen Achsenverhältnisse, welche durch Verbindung der morphologischen Achsenverhältnisse (vergl. p. 94) mit den Molekularvolumen erhalten werden, zeigt, daß die Ersetzung des K durch Rb oder von Rb durch Cs von einer beträchtlichen Zunahme der gegenseitigen Abstände der Zentren der Struktureinheiten oder von Gruppen solcher Einheiten längs jeder der Achsenrichtungen begleitet werden. Die topischen Achsenverhältnisse irgend eines Rubidiumsulfates der Reihe liegen in der Mitte zwischen jenen der dasselbe zweite Metall enthaltenden Kalium- und Calciumsalze."

¹ Arch. sciences phys. et natur. Genève 1884, 12, 553. — ² Siehe die Literatur bei ARZRUNI, p. 152. — ³ Phys. Min. 1868, II, 69. — ⁴ Sitz.-Ber. bayr. Akad. 1884, 255. — A. E. TUTTON, Zeitschrift f. Krist. Bd. 24; 27, 1896, 252 und 113, 266; 29, 1897, 63. — Z. f. Krist. 27, p. 216.

Weitere ähnliche Verhältnisse findet er bezüglich der optischen Eigenschaften: die Brechungsexponenten des Rb-Salzes liegen zwischen der der dasselbe zweite Metall enthaltenden K- und Cs-salze.¹ Er findet, daß die Eigenschaften der von ihm untersuchten Kristalle isomorpher Salze Funktionen des Atomgewichtes der untereinander vertauschbaren und der Gruppe des periodischen Systems angehörigen Elemente sind, welche die beiden Bestandteile der Reihe bilden.

A. E. TUTTON kommt zu folgendem Schluß:²

Die Eigenschaften der Kristalle von isomorphen Salzreihe Funktionen des Atomgewichtes der untereinander vertauschbaren selben Familiengruppe angehörigen Elemente, welche die Reihe bilden.

Eutropie.

Unter eutropischen Reihen versteht G. LINCK³ solche Reihen kristallisierter Substanzen, welche sich nur dadurch unterscheiden, daß ein anderes der nach dem periodischen System ähnlichen Elemente enthalten. Werden solche Reihen nach steigendem Molekular- oder Atomgewicht angeordnet, so bleiben die Reihen nach allen Eigenschaften bestehen.

Die geometrischen sowie die physikalischen Eigenschaften der Kristalle stehen in direkter Beziehung zu dem Atom- bzw. Molekulargewicht der kristallisierten Verbindung enthaltenen Elemente bzw. Gruppen.

Indem G. LINCK die Körper nach dem periodischen System der Elemente ordnet, kommt er zu dem Resultate, daß analog kristallisierte Elemente in einer Reihe oder Verbindungen, in denen ein gleichbleibender Rest je mit einem anderen Elemente einer Horizontalreihe des D. MENDELEJEFFSchen Systems verbunden ist, nach dem Atom- resp. Molekulargewicht angeordnet, nach ihren Eigenschaften qualitativ und quantitativ die gleiche Reihe bilden.

G. LINCK konstatierte eine gesetzmäßige Änderung der morphologischen und physikalischen Eigenschaften derart, daß die betreffenden Konstanten gleicher Weise katamer sich anordnen, wie die Atomgewichte der in analogen Verbindungen wechselnden Elemente, daß also jene Konstanten direkt von den Atomgewichte der Elemente abhängig sind.⁴

G. LINCK⁵ kommt später zu folgenden Resultaten:

1. Die wirklichen Volumina der verschiedenen chemischen Verbindungen, wenn sie in äquivalenten Kristallen ausgebildet sind, stehen in einem einfachen Verhältnisse.

2. Die Gewichte dieser äquivalenten Volumina stehen in demselben Verhältnisse zueinander wie die Molekulargewichte.

3. Die Volumina steigen innerhalb einer eutropischen Reihe mit dem Molekular- bzw. Atomgewichte.

4. Die Gewichte äquivalenter Volumina steigen stets mit steigendem Molekulargewichte.

5. Die nicht eutropischen, aber isomorphen Körper stehen nach Kristallvolumen bzw. nach ihrem wirklichen Volumen in einem sehr einfachen Verhältnisse.

6. Zahlreiche Kristalle, welche man bisher für eutropisch oder isotrop hielt, sind es nicht, da sie wahrscheinlich ein der Atomzahl nach verhältnismäßig großes Molekulargewicht besitzen.

W. ORTLOFF⁶ hat sämtliche Eigenschaften aller isomorphen Verbindungen

¹ Vergl. weiter die Arbeiten G. LINCKs und seiner Schüler unter Eutropie. — *Krist.* **29**, p. 127. — ² *Z. f. phys. Chem.* **XIX**, 193, 1896. — ³ *Z. f. Krist.* **27**, p. 280, 1896. — ⁴ *Z. f. Krist.* **26**, 1896, p. 296. — ⁵ *Z. f. phys. Chem.* **XIX**, p. 200.

im periodischen System sich folgenden Elemente Ba, Mg, Zn, Cd, Hg zu-
 mengestellt und geprüft, wobei sich ergab, daß für diese Elemente und ihre
 kognaten Verbindungen Eutropie vorliegt. Jene eutropischen Reihen zeigen mit
 zunehmendem Molekulargewichte ein Wachsen der Brechungsquotienten, des
 spezifischen Gewichtes, des Molekularvolumens und der Refraktionsäquivalente,
 gegen eine Abnahme der Härte und der spezifischen Wärme. Die eutropischen
 Reihen der Metalle Fe, Co, Ni zeigen mit zunehmendem Molekulargewichte ein
 Wachsen der Brechungsquotienten und des spezifischen Gewichtes, dagegen eine
 Abnahme des Molekularvolumens, der Refraktionsäquivalente und der Härte. Für
 die hexagonalen Reihen findet mit Vergrößerung des Molekulargewichtes eine Ab-
 nahme der c -Achse statt; die monoklinen Reihen lassen eine Abnahme der
 a - und eine Zunahme der c -Achse erkennen, während der Winkel β und der
 Winkel der optischen Orientierung abnimmt; bezüglich der ersten Reihe hat indeß
 LINCK später¹ Mg und Be aus der ersten eutropischen Reihe entfernt.

A. EPPLER² bestätigte die von G. LINCK gefundenen Gesetze in der Calcium-
 strontium-Baryum-Reihe.

Kapitel VII.

Zusammenhang zwischen Kristallform und chemischer Zusammensetzung.

Im vorhergehenden wurden Beziehungen zwischen der chemischen Zusammen-
 setzung und den kristallographischen Eigenschaften gefunden; die Beziehungen
 treten namentlich bei Anwendung der topischen Achsenverhältnisse hervor (p. 94).

Einen direkten Versuch, aus der chemischen Zusammensetzung auch die
 Kristallform in gewissen Fällen abzuleiten, sehen wir in dem G. LINCKschen
 Rationalitätsgesetz. Die Frage der Ableitung der Kristallform aus der Lagerung
 der Atome ist schon frühzeitig begonnen worden; A. SCHRAUF³ versuchte durch
 Zuweisung bestimmter axialer Lagen an die Atome die kristallographische Grund-
 form abzuleiten, aber seine Berechnungen fußten auf falschen Annahmen.

Das Lincksche Rationalitätsgesetz.

Nach G. LINCK stehen die Quotienten $\frac{K V \times D}{M}$ bei eutropischen und
 isomorphen Substanzen in rationalem Verhältnis.

$K V$ ist das Kristallvolumen, d. h. das Produkt ihrer Parameterlängen bei
 rechtwinkligen Koordinaten, während bei schiefwinkligen der Eckensinus heran-
 gezogen wird.

D ist das spezifische Gewicht, M das Molekulargewicht. Bei regulären
 Kristallen ist das Kristallvolumen $= 1$, dann wird der obige Ausdruck zu $\frac{D}{M}$.

Um das Volumen des kleinsten Kristalls zu berechnen, nimmt G. LINCK
 an, daß seine Form ein Polyeder sei mit Flächen, die dem Gesetz der rationalen
 Parameter genügen. Er benützt statt dessen das A. SCHRAUFsche Ellipsoid,⁴
 dessen Inhalt dem Volum der Grundform proportional ist; dieses ist bei recht-
 winkligen Achsen $\frac{4}{3} \pi a b c$, welche Formel für reguläre, tetragonale, hexagonale,
 rhombische vereinfacht wird. Die Kristallvolumen müssen bei eutropischen Kristallen

¹ Z. f. Kristall. 26, p. 280, 1896. — ² Ibid. 30, 1898, p. 118. — ³ Physikal. Mineral.
 Wien 1868; vergl. A. ARZRUNI, l. c., p. 316. — ⁴ Physikal. Mineral. Wien 1868, 197.

eine mit steigendem Atom- oder Molekulargewicht sich verkleinernde oder größernde Reihe bilden.¹

Bei eutropen Reihen stehen die Quotienten aus $KV \times D$ durch M in einfachem rationalen Verhältnis. Da bei polymorphen Substanzen die Molekulargewichte in einfachem Verhältnis stehen, so werden die Produkte $KV \times D$ in einfachem rationalen Verhältnis stehen; G. LINCK gibt dafür eine große Anzahl von Berechnungen, z. B. bei den drei Formen des Titansäureanhydrids

		Achsenverhältnis	KV	D	$D \cdot KV$	Verhältnis
Anatas	tetragonal	$a : c = 1 : 1,777$	1,777	3 · 84	6,824	5
Brookit	rhombisch	$a : b : c = 0,5941 : 1 : 1,222$	0,667	4 · 065	2,7101	2
Rutil	tetragonal	$a : c = 1 : 0,644$	0,644	4 · 239	2,7299	2

Man kann dann für Rutil aus dem spezif. Gewicht und dem Kristallsystem die Länge der Achse c aus dem Werte $D \cdot KV$ des Brookit resp. Anatas berechnen

$$KV_{Br} \times D_{Br} = n \cdot KV_R \cdot D_R$$

$$n KV_R = \frac{KV_{Br} \times D_{Br}}{D_R}$$

$$\text{da } c_R = KV_R, \text{ so ist } n \times c_R = \frac{0,667 \times 4 \cdot 065}{4 \cdot 239} = 0,6393.$$

Nach W. MUTHMANN haben die G. LINCKschen Berechnungen keinen Wert, indem sie in abwechselndem Multiplizieren und Dividieren mit denselben Zahlen bestehen, gegen diese Auffassung wendet sich nochmals G. LINCK.²

Gegen die Anwendung dieser Rechnungen G. LINCKs wendet sich auch als Referent der Zeitschrift für physikalische Chemie W. OSTWALD.³ »Einmal wählt G. LINCK in dem Ausdruck für das Kristallvolum $\frac{4}{3} \pi abc$ willkürlich eine der Achsen a , b oder c als Einheit, und zweitens ist die Wahl des rationalen Faktors ebenfalls willkürlich. Mit zwei Freiheiten solcher Art wird es im allgemeinen nicht schwer fallen, ähnliche Übereinstimmungen auch an beliebig anderem Zahlenmaterial zu erzielen. Bekanntlich sind solche Betrachtungen mit freier Wahl rationaler Faktoren gerade im Gebiet der Molekularvolumen vielfach angestellt worden, und es ist keinem der betreffenden Autoren schwer gefallen, die erwarteten Beziehungen rechnerisch nachzuweisen.«

A. SPROCKHOFF⁴ untersuchte die Salze CsCl, KCl, KBr, RbCl, RbBr und die entsprechenden Jodide, welche gyroëdrisch hemiëdrisch regulär kristallisieren. Bildet

man die G. LINCKschen Quotienten, die hier $\frac{D}{M}$ sind, so erhält man rationale Zahlen.

Die Salze KCl, KBr, RbCl, RbBr sind eutropisch, die Jodide und die Caesiumsalze sind mit den übrigen Gliedern, zu denen sie gehören, homöomorph. Die Molekularrefraktion steht wahrscheinlich in einfachen Beziehungen zur Molekulargröße der Kristalle.

¹ E. SOMMERFELDT bemerkt bezüglich des Ausdrucks Kristallvolum, daß es nicht die Eigenschaft besitzt, vom Koordinatensystem unabhängig zu sein; die Definition ist von vornherein auf solche Koordinatensysteme zugeschnitten, welche den Flächen des zu betrachtenden Kristalls rationale Indices verleihen, er kommt zu dem Satze: »Ist das Punktgitter für eine kristallisierte Phase bekannt, so kann das Kristallvolumen als unabhängig von den kristallographischen Achsenelementen betrachtet werden, falls nur solche Vektoren als proportional den Achseneinheiten gewählt werden dürfen, welche zwei Nachbarpunkte des Gitters verbinden.« Centralblatt f. Min. 1902, 639; vergl. A. JOHNSEN, ibidem, p. 591. — ² Berl. Ber. 33; vergl. N. J. f. Min. 1902, I, 41. — ³ Z. f. phys. Chem. XXII, p. 139. — ⁴ N. J. f. Min., Bl. Bd. 18, p. 153, 1902.

J. BEHR¹ hat die Salze von Ca, Sr, Ba, Pb untersucht, wobei sich das Resultat ergab, daß die Brechungsquotienten der Nitrate des Sr und Ba und der Carbonate von Ca und Sr in umgekehrter Richtung wie die Molekulargewichte und die spezifischen Gewichte fallen. Der Quotient des Pb-Salzes steht zu denen der analogen Ca-, Sr-, Ba-Salze in einfachem rationalen Verhältnis.

Hier muß noch auf eine Gesetzmäßigkeit aufmerksam gemacht werden, die J. BALLOT² gefunden hat, nach welcher die meisten einfachen Körper im kubischen oder hexagonalen System kristallisieren, der größeren Symmetrie im Molekül entspricht die größere der Kristallform. J. W. RETGERS sucht darin eine Gesetzmäßigkeit, nämlich die der kristallochemischen Einfachheit.

Während F. RINNE³ eine bestimmte Winkelgemeinschaft für die chemischen hexagonalen Körper vermutet und drei nahe verwandte Typen, den Quarztypus, Arsentypus und Quarztypus unterscheidet und weiter glaubt, daß die chemische Zusammensetzung dieser Körper mit einiger Wahrscheinlichkeit nicht nur auf ihr Kristallsystem, sondern auch auf Form und Winkel innerhalb des Systems geschlossen werden könne, bezweifelt J. W. RETGERS, daß diese Gesetzmäßigkeiten existieren und glaubt eher an Zufälligkeiten.

Beziehungen zwischen der Lagerung der Atome im Molekül und der Kristallform.

Für gewisse Kristalle ist eine Beziehung zwischen Form und chemischer Zusammensetzung darin erkannt worden, daß diese Verbindungen, nämlich die Kohlenstoffverbindungen welche in Lösung die Polarisationssebene drehen, ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Die Moleküle dieser Substanzen besitzen bestimmte Asymmetrie. F. BECKE kommt zu dem Resultat, daß optisch-aktive Substanzen nur in solchen Abteilungen der Kristallsysteme kristallisieren, denen weder ein Symmetriezentrum noch eine Symmetrieebene zukommt.⁴

Es ist nun versucht worden, auch bei anderen Substanzen in der stereometrischen Formel einer Verbindung die Symmetrie ihrer Kristallform zum Ausdruck zu bringen.

Versuche wurden von A. SCHRAUF, R. SCHARIZER, A. FOCK und F. J. WIJK⁵ gemacht. Ein Einblick in die Beziehungen zwischen Kristallform und dem Bau des chemischen Moleküls wird sich erst ergeben, wenn die organischen Substanzen bezug auf ihre kristallographischen Eigenschaften genauer studiert sein werden.

F. BECKE⁶ macht darauf aufmerksam, daß der Calcit und Magnesit rhomboedrisch-hemiëdrisch, dagegen Ankerit ($\text{CaC}_2\text{O}_6\text{Fe}$) und Dolomit $\text{CaC}_2\text{O}_6\text{Mg}$ rhomboedrisch-tetartoëdrisch sind, die ersteren Moleküle $\text{CaC}_2\text{O}_6\text{Ca}$ und $\text{MgC}_2\text{O}_6\text{Mg}$ notwendigerweise eine Symmetrieebene mehr als die letzteren haben müssen. Die Orientierung der Moleküle kann man sich nach folgendem Schema denken: in den rhomboedrisch-tetartoëdrischen Kristallen wechseln die ungleichen Metallatome in den oberen und unteren Ecken regelmäßig, wobei die ungleichen Hälften der Moleküle durch Schraffierung unterschieden sind. (Fig. 31.)

Ähnliches nimmt F. BECKE bei Eisenglanz Fe_2O_3 rhomboëdrisch und bei Titaneisenerz FeTiO_3 tetartoëdrisch an, die Anwesenheit zweier verschiedener

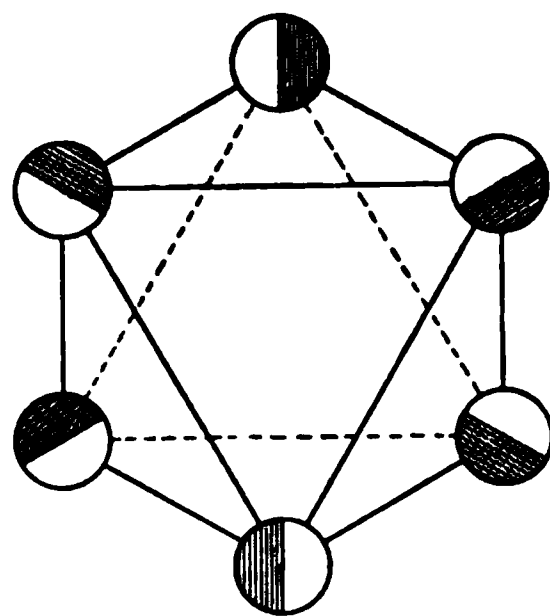


Fig. 31.
Orientierung der Moleküle
in Calcit und Dolomit
(nach F. BECKE).

¹ N. J. f. Min. 1903, I, 156. ² Z. f. phys. Chem. XIV, 548, 1894. — ³ ibid. XVI, 1895, 29. — ⁴ Tsch. Min. petr. Mitt. X, 468. — ⁵ Z. f. Krystall. 23, 1894. — ⁶ Tsch. Min.-petr. Bd. 11, 1890, p. 257.

Metallatome kann in letzterem Falle eine Symmetrieebene aufheben, die bei dem ersten Molekül vorhanden ist.

Nach L. PASTEUR kann ein aus nichtsymmetrischen gleichartigen Molekülen aufgebautes Ganze niemals Symmetrie aufweisen.

Eine symmetrische Molekülgruppierung kann aber zu einem unsymmetrischen Ganzen führen. L. SOHNCKE hat dies bei Quarz entwickelt. Auch kann die Symmetrie des Moleküls durch Anordnung im Kristall gehoben werden.¹

Beziehungen zwischen dem pyroelektrischen, chemischen und geometrischen Verhalten der Kristalle fand J. BECKENKAMP² aus den Ätzeffiguren von Aragonit CaCO_3 und Baryt BaSO_4 ; die Entstehung der elektrischen Pole ist auf den chemischen Bau des Moleküls zurückzuführen (siehe auch Kap. 19 Löslichkeit der Kristalle).

Topische Achsenverhältnisse. — Zum Vergleiche der chemischen und kristallographischen Eigenschaften eignen sich besonders die von W. MUTHMANN³ und F. BECKE (Anz. K. Ak. Wien 1893) eingeführten Topischen Parameter, welche die relativen Entfernungen der Moleküle geben und aus den räumlichen Verhältnissen der Substanz abgeleitet sind und durch Kombination der kristallographischen Parameter mit dem Molekylvolum erhalten werden. Wenn man davon ausgeht, daß die Volumina der Elementarparallelepipeda sich wie die Molekularvolumina verhalten und man ferner das Volum jener Raumeinheit gleich dem Molekularvolumen setzt, so wird daraus die Länge der Kanten jenes Elementarparallelepipeds berechnet, unter der Annahme, daß diese den Kristallachsen proportional sind.

Die Einheit, auf welche sich die Maße dieser topischen Achsen beziehen, ist die Länge einer Kante des kubischen Elementarparallelepipeds einer Substanz, deren Molekulargewicht gleich ihrem spezifischen Gewicht ist; für dieses ist das Molekularvolumen = 1. Die Gestalt jener Einheiten ist nun von dem Raumgitter abhängig, daher in verschiedenen Systemen verschieden. Die Berechnung der topischen Achsenverhältnisse ist daher je nach diesen verschieden. (Die Ableitung s. in C. VIOLA, Kristallographie, p. 336 und P. GROTHS chemischer Kristallographie, p. 26; vergl. Nachtrag.)

W. MUTHMANN beschäftigt sich mit den topischen Achsenverhältnissen der Salze der Monokaliumphosphatreihe. Er kommt zu dem Resultat, daß der Abstand der Moleküle nach allen Richtungen im Kristall sich um fast genau denselben Teil seiner Länge vergrößert, wenn in den Salzen



das Phosphoratom durch ein Arsenatom ersetzt wird. Die Veränderung ist bei Kalium- und Ammoniumsalz fast die gleiche.

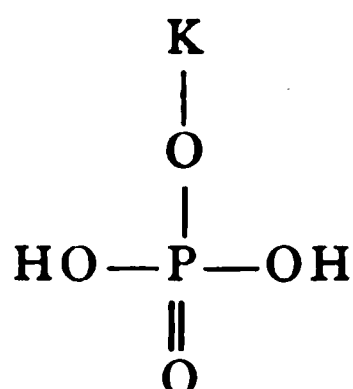
Wird im Kaliumsalz oder im Ammoniumphosphat P durch As ersetzt, so entfernen sich die Schwerpunkte der physikalischen Moleküle von einander im Kristall und zwar fast gleichmäßig nach allen Richtungen. Wird im Kaliumphosphat oder -Arseniat das Kaliumatom durch Ammonium ersetzt, so entfernen sich die Schwerpunkte der Kristallbausteine von einander, aber vorwiegend in der Richtung der Hauptachse. Daraus ist zu schließen, daß die Metallatome zum Säurerest in den Kristallen so gelegen ist, daß die Verbindungslinie beider der Hauptachse parallel geht. Das physikalische Molekül des Kaliumphosphates kann nur dann die verlangte Symmetrie besitzen, wenn es aus acht Molekülen besteht.

W. MUTHMANN schließt auf zwei Möglichkeiten der Lagerung der Atome.

¹ BARLOW, Z. f. Krist. 29, 1898, siehe auch VAN'T HOFF Vorlesungen II, 145. — ² Ann. der Physik, N. F. 61, 1897, 597. — ³ Z. f. Kryst. 22, 1894, 525.

Jedenfalls müssen die acht Phosphor- resp. Arsenatome sich in die Mitte physikalischen Moleküle zusammendrängen; in der Richtung der Vertikalachse ordnen sich die OK- resp. ONH₄-Gruppen, und das restierende O-Atom, die OH-Gruppen sind symmetrisch in der Hauptsymmetrieebene an die Atome angelagert.

VAN'T HOFF¹ schließt aus den Daten W. MUTHMANNS, daß bei Annahme Konfiguration:



vertikale Linie der Hauptachse c entspricht, wie oben bemerkt wurde, und Vergrößerung bei K durch Eintritt von NH₄, die Hauptachse verlängert, während Vergrößerung bei P durch Eintritt von As allseitige Dimensionsveränderung zur Folge hat.

Bei Albit und Anorthit zeigen nach E. H. KRAUS und G. MEZ² zwei der kristallinen Achsen regelmäßige Zunahme, die dritte Abnahme. Die Entfernungen zwischen den Bausteinen des Kristalls sind in zwei Richtungen vergrößert, in der dritten vermindert.

Auch bei der Seite 86 erwähnten Manganitreihe zeigen zwei Achsen Regelmäßigkeit, die dritte ändert sich nicht periodisch regelmäßig.

W. SOLLAS³ beschäftigt sich mit der Lagerung der Atome einfacher Substanzen, welche dem kubischen Systeme angehören. Er nimmt an, daß der Kristallraum eines Atoms eine Kugel sei, und daß daher der Kristall ein System von ungleichen sich berührenden Kugeln sei. Ferner macht er die Annahme, daß binäre Verbindungen von hexaëdrischer Spaltbarkeit wie NaCl aus vier Molekülen bestehen, die in ein Hexaëder eingeschrieben werden können. Das Volum des Würfels verhält sich zu dem der eingeschlossenen Kugeln wie 1,9099:1 wenn diese Kugeln gleich groß sind. Bei NaCl ist das Molekularvolum 27,0002, die Seite des vier Moleküle enthaltenen Würfels $4 \times 27,0002 = 4 \cdot 7623$; unter der H. KOPPSchen Annahme, daß das Volum des kombinierten Metallatoms die Hälfte desjenigen des freien ist, erhält er für den Durchmesser der Natriumkugel 2,2721. Den Durchmesser des Chloratoms berechnet er zu 2,4954. Auf ähnliche Weise berechnet W. SOLLAS die Dimensionen der Atome niederer Elemente teils aus den regulären Haloidsalzen, teils aus Sulfiden und Oxyden.

Weiter behandelt W. SOLLAS⁴ Körper vom Typus X₂Y wie Ag₂S, Cu₂O, ihr Molekül ist nach ihm eine oktaëdrische Gruppe, bestehend aus vier kugelförmigen Atomen, deren Mittelpunkte in den Ecken eines Quadrats liegen und welche in zwei auf einer zur Ebene senkrechten Hauptachse befindlichen Atomen Y in kleiner Entfernung von einander gehalten werden. Es sind drei Fälle der Gruppierung möglich, wovon zwei der regulären holoëdrischen Symmetrie entsprechen, die letzte aber der gyroëdrisch-regulären. Ag₂S würde zu letzteren gehören, ebenso Cu₂O. Der Flußspat CaF₂ gehört zum holoëdrischen Typus.

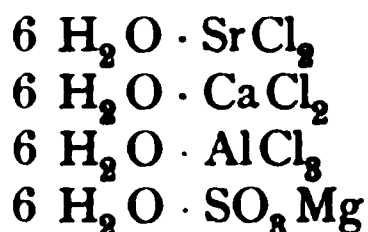
G. TSCHERMAK⁵ weist an einer Reihe von Beispielen nach, daß in den einfachsten Formeln von Verbindungen, die in einem der Systeme höherer Symmetrie

¹ Vorlesungen II, 148, 1899. — ² Z. f. Krist. 34, 1901, 395. — ³ Journ. of the Min. Soc. London 1898, 12, Nr. 55, 283. — ⁴ Proc. Roy. Soc. London 1902. 69, 294; Z. f. Krist. 7, 291. — ⁵ G. TSCHERMAK, Min.-petr. Mitt. XXII, 1903, 393.

kristallisieren, bisweilen eine Gliederung nach den Typen A_6B , A_4B , A_3 genommen werden kann.

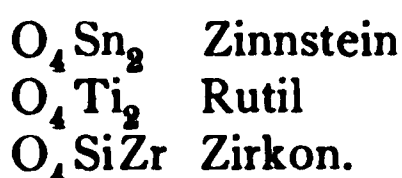
Die Anlage zu einer bestimmten Symmetrieart ist manchmal schon in der Struktur der chemischen Verbindung angedeutet, so bei $Sb(SAg)_3$, die als Pyrrhomboëdrisch hemimorph, als Feuerblende monoklin kristallisiert. In dem chemischen Molekül werden drei gleiche, untereinander gleich geneigte Achsen genommen, deren jede durch AgS angedeutet wäre, und solche würden auch den genannten Symmetrie entsprechen. Es wäre aber noch ein zweiter Fall denkbar, bei welchem die drei Zweige AgS ungleich gelagert seien, jedoch einer mit beiden andern gleiche Winkel bildend, was der monoklinen Symmetrie entspräche.

Außer dem Rotgültigerz ($3 AgS$) Sb könnten noch viele Verbindungen ausgebildet sein, z. B.

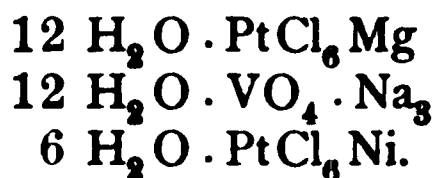


dann Al_2O_3 , Fe_2O_3 , $FeCl_3$.

Alle diese trigonalen Verbindungen folgen dem dreistrahligem Typus. Im tetragonalen Kristallsystem hat man in der holoedrischen Abteilung vier Paare Doppelrichtungen, in den übrigen entweder 4 Paare oder 4 gleiche Richtungen. Die Vierzahl tritt nun in den einfachsten Formeln deutlich hervor, im Bereiche der kristallwasserhaltigen Verbindungen in den Beispielen: $8 H_2O ZrOCl_2$; ebenso in Zeunerit: $8 H_2O As_2O_8 (UO_2)_2Cu$; das einfache Oxyd



Im hexagonalen Kristallsystem gibt es sechsmal ein Paar Doppelrichtungen oder 6 Paare oder 6 gleiche Richtungen.



Das entspricht dem Typus A_6B .

In trigonalen Kristallen ist zuweilen die Dreizahl und die Vierzahl angegeben, wie $3 \times 4 \times 4$ in holoedrischen, 6×4 in pyritoedrischen und tetraedrischen, in den tetartoedrischen Klassen; bei den Alaunen $12 H_2O \cdot 2 SO_4AlK$ Kaliumplatinchlorid Cl_6PtK_2 bei,



Man kann also aus diesen Beispielen erkennen, daß in den einfachen Formeln von Verbindungen, die in einem der Systeme höherer Symmetrie kristallisieren, bisweilen die Gliederung nach den Typen A_6B , A_4B , A_3 genommen werden kann. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Zusammenhanges ist nach G. TSCHERMAK keine geringe, doch ist das Material derzeit noch vollständig genug. Zum Schlusse sagt G. TSCHERMAK:

»Die Forderung eines räumlichen Zusammenhanges zwischen Struktur und chemischen Verbindungen und der Kristallform ist unabweislich.

Der Wiederholung gleicher Richtungen im Kristall muß eine Wiederholung gleicher chemischer Einheiten oder Gruppen entsprechen. Diese scheint meist durch mehrfaches Zusammentreten ihrer Einheiten oder Gruppen hervorge-

werden, welche durch die einfachste chemische Formel angegeben sind. Die Valenz, nach welcher ein solches Zusammentreten stattfindet, ist in gewissem Sinne mit der chemischen Valenz vergleichbar, und ist im Gegensatz zur Polymorphie variabel. Diese kristallographische Valenz scheint nun schon in der einfachsten Formel angedeutet zu sein, und wenn die Wiederholung gleicher Einheiten oder Gruppen in derselben als eine solche Valenz aufgefaßt wird, so scheint es nicht unberechtigt, zu vermuten, daß auch Verbindungen, die einem der vorher angeführten Typen entsprechen, die Fähigkeit zukomme, unter bestimmten Umständen Kristalle höherer Symmetrie zu bilden.»

G. TSCHERMAK weist auch auf die Tatsache hin, daß Polymorphie bei komplizierteren Verbindungen seltener ist als bei einfachen; wie wir früher sahen, ist sie bei Elementen besonders häufig. (Vergleiche auch die Ansicht P. GROTHS im Nachtrag.)

Kapitel VIII.

Beziehungen zwischen Härte und chemischer Zusammensetzung.

Wir haben früher den Einfluß von Änderungen im Molekül auf die Kristallform und auch auf andere physikalische Eigenschaften gesehen; von Wichtigkeit

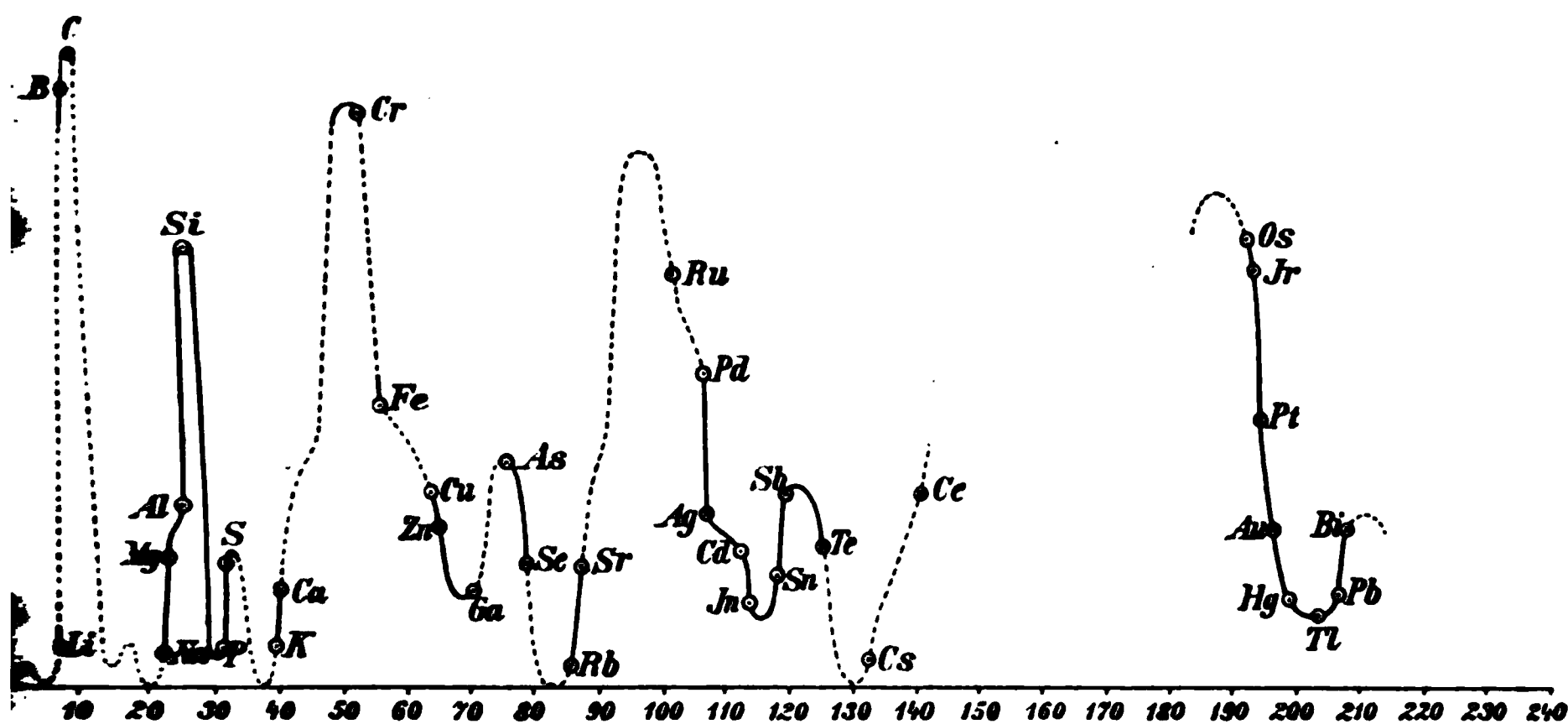


Fig. 32.

Härte der einfachen Körper (nach J. R. RYDBERG).

auch die Abhängigkeit der Härte von der chemischen Zusammensetzung. Die Beziehungen liegen aber nicht ganz klar da, weil die Härte bei Kristallen durch die Spaltbarkeit stark beeinflusst wird.

Wir wollen zuerst die Härte der einfachen Körper mit Bezug auf ihre Stellung im periodischen System betrachten.

J. R. RYDBERG¹ hat die Härte der einfachen Körper zusammengestellt und dieselben mit der Stellung der Elemente im periodischen System verglichen. Die hier gezeichnete graphische Darstellung (Härte als Ordinate, Atomgewicht als Abszisse) zeigt diese am besten. Die Funktion gehört der Kohäsionsgruppe an,

¹ Z. f. phys. Chem. XXXIII, 1900, 353.

d. h. der Gruppe von Eigenschaften, bei denen sich die Periodizität auf periodische Veränderung in der Größe der Kohäsion zurückführen läßt. :H gehören Dichte, Ausdehnung, Atomwärme, Schmelzpunkt, Schmelzwärme, punkt und die meisten elastischen Eigenschaften der Grundstoffe.« (Fig.

Auf Grund der Arbeiten von J. BOTTONE,¹ welcher zu dem Resultat war, daß für die Metalle

$$\text{Härte} = \text{konstant} \times \frac{\text{spez. Gewicht}}{\text{Atomgewicht}}$$

ist, kommt C. BENEDICKS² zu dem Resultat, daß die Härte der einfachen der Anzahl der Atome in einem bestimmten Raume proportional ist und bei Legierungen mit der Zunahme des osmotischen Druckes wächst.

L. C. SCHROEDER VAN DER KOLK³ hat sich besonders mit den Beziel der Härte der Körper zu ihrer Spaltbarkeit und zu dem Molekulargewicht beschäftigt, wobei er an die Arbeit A. KENNGOTTS⁴ anknüpft. Letzterer w Korund und Hämatit ausgegangen und hatte Beziehungen zwischen Härte, fischem Gewicht und Molekulargewicht gefunden. Zum Vergleiche die Kompaktheit, deren Maß sich ergibt, wenn man das spezifische Gewicht das Molekulargewicht dividiert, dieser Quotient $\frac{d}{M}$ ist nun bei verschi Mineralien in gewissem Zusammenhang mit der Härte.

Bei Elementen hat man in dem Quotienten das Molekulargewicht das Atomgewicht zu ersetzen, da dies aber doch nicht angeht, so d L. C. SCHROEDER durch das mittlere Atomgewicht $\frac{M}{n}$, worin n die Anza Atome im Molekül ist.

Diamant hat den größten Quotienten und das kristallisierte Bor, v dem Diamant an Härte zunächst steht, kommt ihm auch bezüglich der Ko heit am nächsten, 0,293 resp. 0,215.

Weiter ergeben sich die Quotienten bei den Metallen:

Ni	0,147	Pt	0,109
Mn	0,145	Au	0,098
Fe	0,141	Pb	0,055
Cr	0,133	Na	0,042
Jr	0,119	K	0,022

Ausnahmen bilden Be 0,233, Cu 0,141. Bei Hämatit Härte 5 und h Härte 9 erhält man aber schlechte Übereinstimmung der direkten Quotienten. ist aber nur scheinbar, multipliziert man die erhaltenen Quotienten mit der zahl nach der früher gegebenen Formel, so erhält man für Korund 0,19 Hämatit 0,165. Immerhin gibt es manche Ausnahmen.

Nicht übereinstimmend ist die Zahl für Graphit, einen der weichsten K welcher den hohen Quotienten 0,188 aufweist, während der weiche Talk der Quarz (Härte 7) den Quotienten 0,132 gibt. L. C. SCHROEDER glaubt, d beobachteten Störungen von der Spaltbarkeit herrühren. Es gibt zwei h die theoretische, welche von dem Quotienten abhängt, und eine experime welche von der Spaltbarkeit beeinflusst wird. Es zeigt sich, daß, wie bei rungen, wo kleine Zusätze die Härte des Hauptbestandteiles vermehren k auch hier Einschlüsse fremder Mineralien dieselbe vermindern.

Die niederen Härtegrade geben nur eine Scheinhärte, sie sind die l einer mehr oder weniger vollkommenen Spaltbarkeit. Mangel an Spaltl kann die Härte vergrößern.

¹ Chemical News 27, 215. — ² Z. f. phys. Ch. XXXVI, 1901, 529. — ³ Verh. d. Bayer. Akad. 1902, VIII, N. 2. — ⁴ Jahrb. d. k. k. geologischen R.-Anstalt 1852.

Über die Härte isomorpher Körper hat F. PFAFF¹ Untersuchungen angestellt, aber keinen Zusammenhang zwischen dieser und der chemischen Zusammensetzung ergaben.

Kapitel IX.

Schmelzpunkte und Schmelzwärmen der gesteinsbildenden Mineralien.

Schmelzpunktsbestimmungen wurden von A. SCHERTEL,² J. JOLY,³ R. CUSACK,⁴ A. BRUN⁵ und mir⁶ vorgenommen, die verschiedenen Methoden geben verschiedene Resultate; die von mir erhaltenen Zahlen wurden durch viele Messungen in elektrischen Öfen mit konstanter Temperatur mittelst des Rhodium-Platin-Elementes nach LE CHATELIER ermittelt, ich gebe hier das Mittel aller verlässlichen Messungen.⁷ Sie stimmen teilweise mit jenen R. CUSACKS, sind aber zuweilen etwas höher als diese, dagegen viel niedriger als die wenig zuverlässigen Bestimmungen von A. BRUN. Dieser hat mehr den technischen Schmelzpunkt, den Punkt völliger Flüssigkeit bestimmt; bei diesem Punkt ist der wirkliche Schmelzpunkt, bei dem feste und flüssige Phase gleichzeitig sich vorfinden, längst überschritten.

J. JOLY⁸ fand, daß die Silikate lange vor dem Schmelzen zähe werden und daß ihre Schmelzpunkte, falls man sie durch vier Stunden erhitzt, bedeutend niedriger ausfallen, als wenn man sie rasch erhitzt. Auch soll die Reihenfolge der Schmelzpunkte dann mit der Erstarrungsfolge der betreffenden Mineralien aus dem Schmelzfluß übereinstimmen. Ich habe jedoch gefunden, daß solche niedrige Schmelzpunkte, wie sie J. JOLY angibt, tatsächlich nicht existieren.

J. JOLY⁹ behauptete sogar, daß eine Quarzfaser schon bei 850° zähflüssig sei, so daß überhaupt die Schmelzpunkte der Mineralien viel niedriger gelegen seien, als angenommen wird, dies wird aber durch J. A. CUNNINGHAM¹⁰ als unrichtig bezeichnet.¹¹

J. JOLY glaubt, daß die Schmelzerscheinungen der Silikate additiven Charakter besitzen, wogegen J. A. CUNNINGHAM mit Recht aufmerksam macht, daß sie viel leichter, als die Mittel der Oxyde es angeben würden, schmelzen. Ich gebe hier die Mittelzahlen der Schmelzpunkte.¹²

Schmelzpunkte einiger gesteinsbildenden Mineralien.

Hedenbergit	1100°	Orthoklas	1215°
Diopsid	1265°	Albit	1150°
Bronzit	1380°	Anorthit	1250°—1290°
Wollastonit	1250°	Eisenglanz	1400°
Akmit	960°	Magnetit	1250°
Leucit	1310°	Titanit	1290°
Nephelin	1150°	Apatit	1300°
Eläolith	1190°	Muscovit	1280°

¹ Sitz.-Ber. bayr. Akad. 1884, 255. — ² Berg- u. Hüttenm.-Z. 1880, p. 87, N. J. f. M. 1881, I, 67. — ³ Congrès géologique intern. Paris 1901, 697. — ⁴ On the melting points, Dublin 1886. — ⁵ Ann. d. sc. phys. et nat. Genève 1902. — ⁶ Min.-petr. Mitt. Bd. 20 u. 22, 1903. — ⁷ Sitz.-Ber. W. Ak. 1904, 18. Febr. — ⁸ Congrès géologique VIII. Session, Paris 1900, Brit. Association Report. 1900, 750. — ⁹ Proc. Roy. Dubl. Soc. IX, 298. — ¹⁰ Ibid. 383. — ¹¹ Für die Silikate trifft die Ansicht W. SPRINGS (Z. f. phys. Chem. XV, 65) nicht zu, daß nur die schlechtkristallisierten Körper oder die amorphen erweichen, bevor sie schmelzen, allerdings zeigen Körper, welche aus ihrem Schmelzfluß nicht kristallisieren, starke Viskosität (Albit, Quarz). — ¹² Für die isomorphen Mischungen siehe Kap. V, p. 64. Was die Genauigkeit der Bestimmung anbelangt, so ist die Schwierigkeit vorhanden, bei viskosen Mineralien überhaupt den Schmelzpunkt zu treffen; es resultieren bei einzelnen Beobachtungsreihen leicht Fehler von 25—30°. Dann ist auch zu berücksichtigen, daß die Mineralien niemals ganz rein sind, man kann daher Fehler von 1—2 1/2 % erhalten. Verschiedene Methoden können Differenzen von 20—30° geben, ebenso weichen Kristalle verschiedener Fundorte untereinander ab. Schmelzpunktsbestimmungen an Kristallen und Bruchstücken sind immer ungenau, man muß feinstes Pulver anwenden.

Der Schmelzpunkt des Quarzes¹ scheint zwischen 1650—1700° der des Korundes² zwischen 1800—1850° zu liegen.

Mineralien von verschiedenen Fundorten geben Differenzen von 10—30° der Schmelzpunkte, bei Anorthit bis 45°.

W. MEYERHOFFER³ macht auch darauf aufmerksam, daß bei Doppelsalzen, welche inkongruente Schmelzen genannt werden, weil sich Schmelzen und Bodenkörper auseinander nicht ohne Rest oder Zutat darstellen lassen, Schmelzintervalle entstehen können, wie dies bei Mischkristallen auch vorkommt (vergl. S. 62—67). Es wäre nicht unmöglich, daß die zwischen Schmelzbeginn und vollendeter Schmelzung beobachteten Temperaturintervalle (die zwei Punkte nannte ich T_1 und T_2) z. T. solche Intervalle darstellten, obgleich sie größtenteils vielmehr auch in der technischen Schwierigkeit, den Schmelzpunkt zu fixieren, gelegen sind, aber gerade bei Alumosilikaten und solchen, die Doppelsalze sind, sind die Intervalle größer, was aber auch bei Quarz zutrifft, während sie bei Silikaten einfacher Konstitution, Olivin, Wollastonit, klein sind. Bei Anorthit, Nephelin, Orthoklas, Glimmer sind sie besonders groß.

Wenn man die nieder schmelzenden Silikate Melanit, Akmit, Aenigmatit ausnimmt, so sieht man, daß die gesteinsbildenden Mineralien bei Temperaturen schmelzen, die zwischen 1150—1300° liegen, die meisten schmelzen sogar zwischen 1170—1250°, nämlich die Feldspathe, Augite, Magnetit, Glimmer.

Dies ist bei der Ausscheidung derselben zu berücksichtigen. Ähnliches beobachtet man bei künstlichen Silikaten, deren Schmelzpunkte innerhalb enger Grenzen liegen.⁴

Schmelzwärmen der Silikate.

J. L. VOGT⁵ hat die Messungen R. AKERMANS über die Schmelzwärme und spezifische Wärme einiger Silikate mitgeteilt. Es wurde von R. AKERMAN die totale Schmelzwärme der Silikate bestimmt, diese umfaßt $(C_{0-t} \times t) + q$, worin t die Schmelztemperatur von 0° C. gerechnet, C_{0-t} die mittlere spezifische Wärme zwischen 0 und t , und q die latente Schmelzwärme pro 1 g in Gramm-calorien bezeichnet.

Die spezifische Wärme steigt bei Silikaten stark mit der Temperatur, nach J. VOGT angenähert nach einer geraden Linie, bei 1100° ist sie ungefähr doppelt so hoch wie bei 0°. In geschmolzenem Zustande wäre nach C. BARUS die spezifische Wärme höher als im festen Zustand bei der Schmelztemperatur, einige spätere Angaben J. L. VOGTS⁽⁴⁾ hat mir Prof. W. MEYERHOFFER mitgeteilt; vgl. Nachtrag.

	Spezifische Wärme		Latente Schmelzwärme in gr-cal.	Totale Schmelzwärme
	C_{0-100}	C_{0-t}		
Diopsid ⁽¹⁾	0,194	0,288	102	456
Akermanit ⁽¹⁾	0,187	0,287	90	456
Melilith ⁽¹⁾	—	—	90	410
Anorthit ⁽⁴⁾	—	—	100	470
(Ca ₂ Mg)SiO ₃ ⁽¹⁾	0,186	0,277	100	425
Quarz ⁽²⁾	0,1737	—	135	—
Leucit ⁽³⁾	0,178	—	—	—
Eläolith ⁽³⁾	0,184	—	—	—
Mikroklin ⁽³⁾	0,197	—	—	—
Enstatit ⁽⁴⁾	—	—	125	575
Olivin ⁽⁴⁾	—	—	130	—

(1) Nach R. AKERMAN (J. L. VOGT, l. c., p. 853). — (2) Für C_0 nach J. PIONCHON, C. R. 106, 1344; die Schmelzwärme nach J. A. CUNNINGHAM, l. c., 298. — (3) Nach G. TAMMANN, Schmelzen und Kristallisieren, p. 57. — (4) J. L. VOGT (Nachtrag).

1 Nach W. HEMPEL u. H. HERÆUS, Z. f. Elektrochemie 1903, 43. — 2 Chemikerzeitung 1902, 303 u. briefliche Mitt. des Dr. A. KÜCH. — 3 Z. f. Krist. 1904, 39. — 4 N. KULTASCHOFF kommt für künstliche Mischungen von Na₂SiO₃ und CaSiO₃ zu ähnlichen Resultaten (Z. f. anorgan. Chemie 1903). — 5 Z. f. Elektrochemie, 1903, N. 43.

Die latente Schmelzwärme der kristallisierten Silikate ist sehr beträchtlich, ähnlich für Silikate von der Schmelztemperatur 1100—1200° meist rund 100 g-cal., latente Schmelzwärme der Silikate beträgt nach J. L. VOGT auf Grundlage der AKERMANSchen Bestimmungen der »totalen Schmelzwärme« zirka $\frac{1}{5}$ der letzteren.¹

Über die Genauigkeit dieser Bestimmungen teilt J. L. VOGT nichts näheres (vergl. Nachtrag). R. AKERMAN² hat auch viele Schmelzwärmen von Schlacken bestimmt.

Einige Bestimmungen der Lösungs- und Kristallisationswärmen hat TAMMANN (l. c. p. 57) ausgeführt.

		Kristallisationswärme pro 1 g	Lösungswärme pro 1 g	Spezifische Wärme zwischen 20—100°
icit	K AlSi ₃ O ₈	26	507	0,178
orphes	„		533	0,175
adumen	Li AlSi ₃ O ₈	—	—	—
orphes	„	—	714	—
olith	kristall.	73	575	0,184
„	amorphe		649	0,192
roklin	K AlSi ₃ O ₈	83	517	0,197
orphes	„		600	0,185
psid	Ca MgSi ₂ O ₆	93	472	—
orphes	„		585	—

Sehr groß ist die Kristallisationswärme bei Diopsid und Mikroklin, dies rde auf Polymerisation hinweisen.

Elektrische Leitfähigkeit der Mineralien.

Die elektrische Leitfähigkeit der festen Mineralien hat F. BEIJERINCK bestimmt, Silikate sind zumeist nicht oder wenig leitend, eine Ausnahme würde Orthoklas treffen. F. BEIJERINCK³ hat die oft widersprechenden Angaben über Leitfähigkeit zusammengestellt, und kommt zu folgenden Schlüssen:

Die Leitfähigkeit der Verbindungen ist in der Hauptsache abhängig von r chemischen Konstitution, sowohl chemisch isomere als auch polymorphe sind ihrer Leitfähigkeit weit verschieden, während isomorphe Verbindungen weit niger verschieden sind.

Die Leitfähigkeit nimmt bei der Mehrzahl der binären Verbindungen bei herer Temperatur zu. Von den Nichtleitern werden die komplizierter zu mmengesetzten bei höherer Temperatur anscheinend bessere Leiter. Die größere eitfähigkeit bei höherer Temperatur ist von Wichtigkeit.

Unter den binären Verbindungen, deren elektronegativer Bestandteil sich in r VII. Reihe des periodischen Systems befindet, steigt die Leitfähigkeit mit m Atomgewicht. Entgegengesetzt verhalten sich jene, deren Bestandteil der . Reihe angehört. Die Leitfähigkeit steigt in der Reihe Oxyde, Sulfide, Sele de, Telluride eines und desselben Metalls.« Über Leitfähigkeit fester Oxyd schungen vergl. W. NERNST und R. REYNOLDS Göttinger Nachr. der k. Ges. d. iss. 1900, Heft 3, sowie W. NERNST und W. WILD, Zeitschr. f. Elektroch. 7, 373, 900), J. SOHLMANN, Elektrotechn. Zeitschr. 21, 675, E. BOSE, Ann. d. Physik (4) 164.

¹ J. L. VOGT, Z. f. Elektrochemie, 1903, Nr. 43. — ² J. JÜPTNER, Siderologie, Bd. I, 1900. ³ N. J. f. Min. Beilage Bd. XI.

Kapitel X.

Die Natur der Silikatschmelzen.

Dissoziation der Silikatschmelzen.¹ C. BARUS und J. P. IODIN faßten sich mit der elektrischen Leitfähigkeit geschmolzener Silika konstatieren, daß die Silikatschmelzen die Elektrizität leiten. Es wurde mit drei verschiedenen Magmen, einem sauren von $75 \cdot 50\%$ SiO_2 , mittleren von $61 \cdot 50\%$ SiO_2 -Gehalt, und einem basischen, $48 \cdot 50\%$ SiO_2 haltenden gemacht. Der Widerstand wurde nach der F. KOHLRAUSCH Methode gemessen.

Aus ihren Messungen schließen sie, daß die Leitfähigkeit mit der Temperatur wächst, und im Zusammenhange damit wächst sie mit dem Ge-
Säure des Magmas, d. h. mit dem Grade der Verdünnung des Kations.

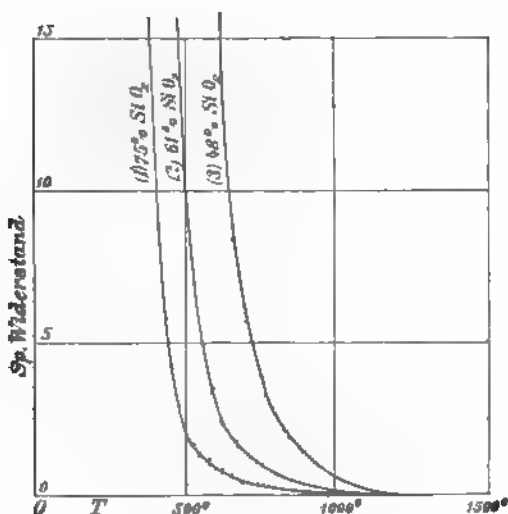


Fig. 33.

Beiliegendes Diagramm, welches ich der Arbeit von C. BARUS entnehme, zeigt die Leitfähigkeit der Magmen. (Fig. 33.)

Die Leitfähigkeit wird von der Temperatur stark einflußt werden; da die Temperaturverhältnisse bekannt sind, kann man die Ausscheidung der Minerale in Schmelzen beeinflussen, es ist zu untersuchen, ob und wiefern jene auf die Veränderung der Leitfähigkeit von Einfluß sind.

Man hat auch die Silikatschmelzen als Legierung betrachten, betreffend Metalle, bei C. BARUS und J. P. IODIN. Sie beschäftigen sich mit dieser Frage, bestim-
sie entscheiden sich gegen die Auffassung und für die N. IODIN'SCHE Schmelzlösungen von C. BARUS und beziehen sich hierbei

Erhöhung ihrer Leitfähigkeit bei Temperaturerhöhung, während bei Legierungen der elektrische Widerstand zunimmt.

SiO_2 zeigt bekanntlich großen elektrischen Widerstand,² dagegen hat C. BARUS nachgewiesen, daß von drei Magmen, einem sauren, einem mittelsauren und basischen, das sauerste die größte Leitfähigkeit besitzt, demnach wäre scheinlich geschmolzener Orthoklas und Albit stärker dissoziiert wie Olivin und Augit, daher werden die Schmelzen von Olivin leichter wieder Olivin und ebenso Augitschmelzen Augit, während bei jenen das nicht der Fall ist. Die Versuche bestätigen dies. Von Silikaten wurden demnach im Schmelze die Feldspate (vielleicht Anorthit ausgenommen, welcher ja basisch ist) und Nephelin das größere Leitvermögen besitzen gegenüber den basischen katen Augit, Olivin; allerdings liegen bisher direkte Versuche nicht vor, müßten solche erst unternommen werden, um sichere Schlüsse ziehen zu können, denn die Leitfähigkeit wird bei Gemengen eine andere sein, als bei den chemischen Verbindungen. Bei Quarz wäre dagegen wieder eine sehr

¹ Schon im Jahre 1890 hatte ich Versuche gemacht, welche dartaten, daß bei Schmelzflüssen die Elektrizität leitet, es tritt an der Kathode eine Anreicherung von Eisen-Silikat ein. — ² American Journ. XLIV, 1892, 242. — ³ E. WARBURG, Ann. d. Phys.

Fähigkeit anzunehmen. Was die übrigen Bestandteile Spinell, Magnetit, Apatit **elangt**, so wissen wir darüber wenig, Magnetit dürfte eher weniger leiten.

Nicht zu verkennen ist, daß die basischen Mineralien, die erwähnt wurden, **lere Kristallisationsgeschwindigkeit** haben wie die sauren, und ebenso größeres **Kristallisationsvermögen**.

Jedenfalls unterliegt es keinem Zweifel, daß die Silikatschmelzen dissoziierte **ungen** darstellen, J. P. IDDINGS glaubt, daß infolge der Dissoziation jedes **id** im Magma selbständig auftritt, während F. LÖWINSON-LESSING namentlich **Rücksicht** auf Differentiation Gruppen von Silikaten annimmt. Es dürfte **des** stattfinden, in der Schmelzlösung dürften verschiedene dissoziierte Gruppen **handen** sein: Die Oxyde FeO, MgO, dann Al_2O_3 , Fe_2O_3 dann aber auch **le** komplexere undissoziierte Moleküle, so wäre z. B. nach G. TAMMANN (laut **ndlicher** brieflicher Mitteilung) in einer Schmelze von $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ außer solchen **dissoziierten** Molekülen, wohl wahrscheinlich $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ und $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ **handen**.

Jedenfalls haben wir im Silikatschmelzfluß sowohl Oxyde als auch un- **soziierte** Silikate. J. L. VOGT nimmt nur letztere an, er vermag aber die **mischen** Reaktionen beim Zusammentreffen von Silikaten nicht zu erklären.¹

Außer solchen komplexen Molekülen und den Oxyden sind auch freie **en** vorhanden, wohl aber nicht in großer Zahl. Durch die Impfversuche **den** jene Molekülgruppen nachgewiesen werden können. Leider fehlen die **eren** Daten über das Leitvermögen von einzelnen geschmolzenen Mineralien **l** deren Gemenge, um den Dissoziationsgrad verschiedener Magmen beurteilen **können**. Wichtig wäre auch die Kenntnis der Dielektrizitätskonstante der als **ungsmittel** dienenden Verbindungen, da ja zwischen elektrolytischer Dissoziation **r** gelösten Stoffe und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels Parallelismus **istiert**.²

Einfluß des Impfens auf die Ausscheidung und Kristallisation der Mineralien aus Schmelzfluß.

Versuche, die Ausscheidung von Mineralien im Schmelzfluße durch Impf- **örper** herbeizuführen, sind bis jetzt nur selten durchgeführt worden; die wenigen **rsuche** scheinen immerhin von großer Bedeutung. Es muß aber betont werden, **ß** die Versuche nur in selteneren Fällen gelingen können, erstens weil die **pfkörper** bedeutend höheren Schmelzpunkt haben müssen als die Schmelze, **i** sie sonst zerstört werden und weil sie auch in derselben nicht stark löslich sein **irfen**. Man kann namentlich den ersteren Übelstand, daß der Impfkörper **hmilzt**, dadurch beheben, daß man einen schwerer schmelzbaren isomorphen **istall** wählt, z. B. Anorthit statt Albit, Spinell statt Magnetit, eisenärmeren Olivin **att** eines eisenreichen, da die Ansicht W. OSTWALDS,³ daß isomorphe Substanzen **e** Fähigkeit besitzen, die Übersättigung aufzuheben, richtig ist.

Eine weitere Schwierigkeit bei Impfversuchen liegt in der Viskosität der **hmelze**. Das Operieren mit Keimen ist daher in Silikatschmelzen natürlich **cht** so einfach wie bei wässrigen Lösungen, vor allem muß ein Unterschied **rvorgehoben** werden, bei letzteren geht die Erstarrung von einem Punkte aus **nd** teilt sich der ganzen Flüssigkeit mit, bei Schmelzen (mit Ausnahme der **hr** flüssigen, etwa solchen mit Mineralisatoren, keineswegs aber bei »trockenen **hmelzen**«) scheint die Wirksamkeit des Keimes infolge der Viskosität der **hmelze** nur ein kleineres Gebiet zu umfassen und nicht das der ganzen Schmelze, **es** zeigen die Versuche.

Geschmolzene Hornblende, in welche Olivin als Impfstoff getaucht

¹ Vergl. H. L. VOGT, Silikatschmelzlösungen, II, 1904. — ² W. NERNST, Theoret. Chem., Aufl., p. 374. — ³ Z. f. phys. Chem. XXII, 1897, 330.

worden war, ergab bei Erstarrung außer Augit auch neu gebildete Olivinkristalle. Einen entgegengesetzten Versuch machte auf meine Anregung B. VUKITS,¹ bei einer Schmelze aus 90 Augit und 10 Olivin wurde mit Augit geimpft und bildete sich wenigstens in der Nähe der Impfstellen kein Olivin, während das Impfen sich Olivin deutlich abschied. In Schmelzen von Augit und Olivin dürfte nur wenig freie Ionen vorhanden sein, daher die geringe Leitfähigkeit, jedoch deuten aber die Versuche darauf hin, daß das Mg-Silikat z. T. wenigstens in MgO und SiO_2 dissoziiert ist, ebenso auch Al_2O_3 und Fe_2O_3 , daher bei rascher Abkühlung sich $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ bildet.²

Leucitkristalle erzeugen in der Orthoklasschmelze an einzelnen Stellen Kristalle ohne deutliche Umrandung von Leucit.

Sehr merkwürdig war das Resultat, das MICHAELA VUČNIK mit einer gemischten Schmelze aus Hedenbergit und Anorthit im Verhältnisse 3:1 erhielt, ohne Impfung bildeten sich zumeist Hedenbergitkristalle, dann Anorthit, als jedoch mit Anorthit geimpft wurde, bildeten sich nur sehr wenig Hedenbergitkristalle, da diese Verbindung sich in Magnetit und Glas umgesetzt hatte, die Wiederholung des Versuches ergab ein ähnliches Resultat, demnach hat der Anorthit als Impfmittel die Folge, daß die Hedenbergitschmelze Magnetit abscheidet, ohne Impfmittel wurde dieses Resultat nicht erreicht.

Das Impfen hatte bei diesen Versuchen öfters die Folge, daß infolge der Aufhebung der Unterkühlung die Ausscheidungsfolge Hedenbergit-Anorthit gestört wurde. Anorthit schied sich früher aus. Bei einer Kombination von 4 Abt. und 1 Olivin hatte sich der Olivin zersetzt und bildete sich aus dem eisenreichen Olivin viel Magnetit, als jedoch ein Olivin als Impfmittel der unter den Schmelzpunkt abgekühlten Schmelze zugesetzt worden war, bildeten sich auch einzelne Olivine.

Es kann also in manchen Fällen durch das Impfen die Ausscheidungsfolge geändert werden, und es kann überhaupt dadurch wie bei der Magnetitbildung aus Hedenbergit die Ausscheidung der Verbindungen geändert werden, ohne daß das Mengenverhältnis zweier Silikate sich ändert. Manche Versuche gaben ein negatives Resultat, so gelang es nicht, aus einer Analcimschmelze $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ durch Impfen mit Leucit das isomorphe Silikat zur Erstarrung zu bringen. Auch bei der Granatschmelze war das Impfen resultatlos.

Resultate des Impfens bei sauren und basischen Magmen. Es wird meist angenommen, daß die sauren Magmen solche sind, welche stärker übersättigt sind, als die basischen, es wäre demnach zu erwarten, daß, da durch Aussaat von Kristallen die Übersättigung aufgehoben wird, erstere bessere Kristallisationsresultate ergeben sollten, als die basischen. In Wirklichkeit ist aber das Gegenteil der Fall, die Wirkung der Impfkristalle ist bei den basischen größer. Es muß also eine hemmende Gegenwirkung vorliegen, die die Kristallisation hindert, und diese dürfte von der Viskosität herrühren, die selbst bei Gegenwart von Kristallkeimen die Kristallisation hindert. Wo durch Gegenwart von Wasser und Mineralisatoren die Viskosität gemindert wird, dürfte, wie bei den großen Feldspäten, z. B. in den Pechsteinen, durch diese die Übersättigung aufgehoben worden sein, was auch die kleinen parallel angeordneten Feldspatleisten beweisen, die sich um größere präexistierende Kristalle gruppieren.

Dissoziation eines wasserhaltigen Magmas.

Es tritt noch die Frage auf, ob die unter Druck befindlichen Magmen ebenfalls die Elektrizität leiten und ob in ihnen die elektrolytische Dissoziation stattfindet, a priori wäre dies wahrscheinlich, da die Analogie der Mineralausscheidung vielfach vorhanden ist. Es ist der Einwurf gemacht worden, daß unter

¹ Centralblatt f. Min. 1904, p. 716. — ² Vergl. O. MÜGGE, N. J. f. Min. 1886, I. 51

ack die Leitfähigkeit geringer wird und schließlich ganz aufhört. Es wächst
 r, wie G. TAMMANN (Zeitschr. f. phys. Ch. XVII, 725, 1895) und J. FANJUNG
 itschr. f. phys. Chem. XIV, 665, 1894) gezeigt haben, im allgemeinen die
 soziation mit dem Druck, wogegen sie allerdings bei zunehmender Viskosität
 nimmt. Der Druck, der bei der Entstehung der Tiefengesteine geherrscht hat,
 rste aber den geologischen Verhältnissen zufolge kein sehr hoher gewesen sein,
 leicht nicht mehr als eine Schicht von 0,5—15 kilom., also 120—4000 Atm.,
 ch wirkt hier das vorhandene Wasser ganz besonders förderlich für die Dis-
 ziation. Nach den neuesten Forschungen von A. A. NOYES und W. D. COOLIDGE
 ant die Dissoziation verschiedener verdünnter Lösungen von KCl, NaCl bei
 höhung der Temperatur zuerst zu, dann aber über 300° wieder ab.²

Da wir jedoch das Magma bei weit höherer Temperatur anzunehmen haben,
 rste dies nicht in Betracht kommen, sondern mehr die Frage, ob glühende
 se Elektrolyte sind, die maßgebende sein; da sich das Wasser wohl immer
 er dem kritischen Punkt befinden dürfte, so haben wir kein Wasser, sondern
 O-Gas, und ebenso Dämpfe von KCl, NaCl, CaF₂ etc. (verschiedene Minerali-
 oren); man könnte einwenden, daß das Magma dann nicht mehr leitet und
 soziation nicht eintreten könnte, dagegen kann die Ansicht von Sv. ARRHENIUS
 tend gemacht werden, nach welcher auch glühende Gase Elektrolyte sind
 l daß ihre Leitfähigkeit durch Gegenwart freier Ionen bedingt ist.³ So führt

Reaktion von KCl oder CaF₂ auf H₂O zur Bildung freier Ionen, demnach
 d dadurch die Dissoziation nicht im wesentlichen geändert. Unmöglich wäre
 aber nicht, daß sie weit geringer ist.

Kapitel XI.

Kristallisationsgeschwindigkeit.

Ein bisher nur sehr wenig beachteter Faktor ist bei der Ausscheidung von
 neralien aus Schmelzfluß die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit und ferner
 s Kristallisationsvermögen. Wenn ein Körper ein sehr geringes Kristallisations-
 mögen besitzt, so daß sich nur wenig Zentren der Kristallisation bilden und
 erdies die Geschwindigkeit der Erstarrung fast null ist, so wird dieser Körper
 oße Tendenz haben glasig zu erstarren, während bei einem Körper, bei welchem
 e Kristallisationsgeschwindigkeit groß ist, die Kristalle rascher sich bilden, die
 ausscheidungsfolge kann daher geändert werden zugunsten des rascher kristalli-
 erenden, beziehungsweise desjenigen, dessen Kristallisationsvermögen groß ist.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit wird als lineare Geschwindigkeit in mm
 10 Minute gemessen. D. GERNEZ⁴ führte die ersten Messungen aus, später
 aben B. MOORE⁵ und F. W. KÜSTER⁶ sich mit weiteren Messungen beschäftigt.
 ie genauesten Untersuchungen wurden von G. TAMMANN⁷ ausgeführt.

Da alle Eigenschaften eines Kristalles sich mit der Richtung ändern, so
 uß auch die Kristallisationsgeschwindigkeit von der Richtung abhängen. Man
 at die Geschwindigkeit des Wachstums von Kristallen in Schmelzen speziell
 ristallisationsgeschwindigkeit genannt, während man bei wässrigen Lösungen von
 achstumsgeschwindigkeit spricht. Wir wollen die erstere hier betrachten, während

¹ Nach W. C. BRÖGGER würde der Druck einer 600 Meterschicht genügen, um ein Tiefen-
 stein von der Struktur des Granits zu erzeugen, im allgemeinen dürfte aber der Druck doch ein
 berer sein. — ² A. A. NOYES und W. D. COOLIDGE, Z. f. physik. Chemie, Jubelband 46,
 3, 1903. — ³ Wiedm. Ann. 42, 1891, 18; vergl. E. MARX, Drudes Ann. 2, 768 (1900). —
 . R. 95, 1882, s. 1278. — ⁵ Z. f. phys. Ch. XII, 1893, p. 525. — ⁶ Ibid. — ⁷ Ibid.
 24, 25, 26 Ann. d. Phys. N. Folge Bd. 62, 65, 78, 1898, 1899; Z. f. phys. Ch. XXIV,
 1; Z. f. Elektrochem. X, 532 (1904).

die letztere bei der Bildung der Kristalle aus wässrigen Lösungen geschä-
werden soll.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist sowohl bei den zahlreichen von
G. TAMMANN untersuchten Substanzen, als auch bei den von mir untersuchten
Mineralien, in verschiedenen Richtungen sehr verschieden; die Abstände der
Kristallflächen zum Symmetriezentrum geben die Größe der Geschwindigkeit in
verschiedenen Richtungen.

Da die meisten Mineralien sich aus stark unterkühlten und übersättigten
Schmelzen bilden, so wachsen sie rasch nach einer Richtung und sind nur von
einigen Flächen begrenzt, denn wie wir es bei wässrigen Lösungen kennen, bilden
sie sich nur bei langsamer Bildung flächenreiche Kristalle. Je übersättigter die Lösung
ist, je größer ist der Druck, den der Kristall in der Richtung, nach welcher er sich
vergrößert, ausübt; in der Richtung nach der er am raschesten wächst, wird der
Kristall sich spießig ausbilden. Da die Schmelze, aus der die Kristalle sich
bilden, meist zäh ist, so werden nadelförmige Kristalle begünstigt. Die Mineralien
scheiden sich in Schmelzen daher fast immer nadelförmig oder leistenförmig ab,
so die Feldspathe, Augit, Olivin, manchmal aber, jedenfalls seltener, tafelförmig
oder in dicken Säulen. Nur der Spinell und Magnetit sowie Leucit machen da-
von eine Ausnahme. Natürlich spielt dabei das reguläre Kristallsystem eine
Rolle; zu bemerken ist auch, daß Spinell und Magnetit sich bei höherer Tem-
peratur als die ersten Ausscheidlinge bilden, wo die Viskosität und auch die Über-
sättigung eine geringere ist. Vielfach kommt auch bei raschem, ungleichförmigem
Wachstum Skelettbildung vor.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist von der Unterkühlung der Schmelze
abhängig. D. GERNEZ fand, daß sie mit abnehmender Temperatur zunimmt,
F. W. KÜSTER fand, daß sie mit der Unterkühlung proportional wächst, dagegen
fand G. TAMMANN, daß sie zuerst stark steigt, dann ein Maximum erreicht, um
bei wachsender Unterkühlung wieder zu fallen.

Im Schmelzpunkt ist die Kristallisationsgeschwindigkeit der Schmelzgeschwin-
digkeit gleich aber entgegengesetzt, letztere würde mit wachsender Temperatur steigen,
nach G. TAMMANN müßte man, um einen Kristall zu überhitzen, demselben so
schnell Wärme zuführen, daß die Schmelzgeschwindigkeit überholt wird. Es ist
aber noch nicht gelungen, einen Kristall zu überhitzen, möglich wäre dies
nur bei Körpern von sehr kleiner Kristallisationsgeschwindigkeit; nur wenn es
gelänge, ihm so schnell Wärme zuzuführen, daß die Schmelzgeschwindigkeit über-
holt würde, was nach G. TAMMANN (l. c., 140) bei manchen Silikaten denkbar
wäre. Scheinbar tritt dies bei Silikaten, die in einer Schmelzlösung von niederem
Schmelzpunkt erhitzt wurden, ein, doch läßt sich dies nicht mit Sicherheit
nachweisen.²

In verschiedenen Temperaturgebieten ist die Kristallisationsgeschwindigkeit
verschieden. Bei Mineralien schätze ich, daß sie in dem Gebiete, welches die
größte Kristallisationsgeschwindigkeit zeigt, 4—10 mal so groß ist wie in jenen,
wo sie den geringsten Wert besitzt. Bei Mineralien ist die Unterkühlung oft sehr
beträchtlich, sie variiert von 60°—120°. In dem Temperaturgebiet A zirka 20°
unter dem Schmelzpunkt beobachtete G. TAMMANN mitunter größere flächenreiche
Kristalle. Nach G. TAMMANN sind in diesem Gebiete thermische Konvektions-
ströme hier von großem Einfluß auf die Form der Kristalle, sie beschleunigen
die Kristallisation. Im Gebiet B wachsen die Kristalle an den Gefäßwänden,
man kann auch bei Silikaten beobachten, daß hier die Kristallisationsgeschwin-
digkeit sehr groß ist, und es ist für die Ausbildung von Kristallen sehr günstig, die
Kristalle sind hier spießig. Im Gebiete B wird nach G. TAMMANN die Kristallisation
etwas durch die freiwerdende Wärme gehemmt, die Kristallisationsgeschwindigkeit

¹ G. TAMMANN, l. c., 140. — ² C. DOELTER, Centralblatt f. Min. 1903, 608.

bis zu einer gewissen Geschwindigkeit, wenn die Abkühlungsgeschwindigkeit der Flüssigkeitsschichten so groß ist, daß sich die Kristallisation mit maximaler Geschwindigkeit entwickeln kann, es folgt dann ein Temperaturgebiet *C*, in welchem die Kristallisationsgeschwindigkeit konstant ist, weil an der Kristallisationsgrenze die Schmelztemperatur herrscht. Bei weiterer Unter-
Fig. 34.

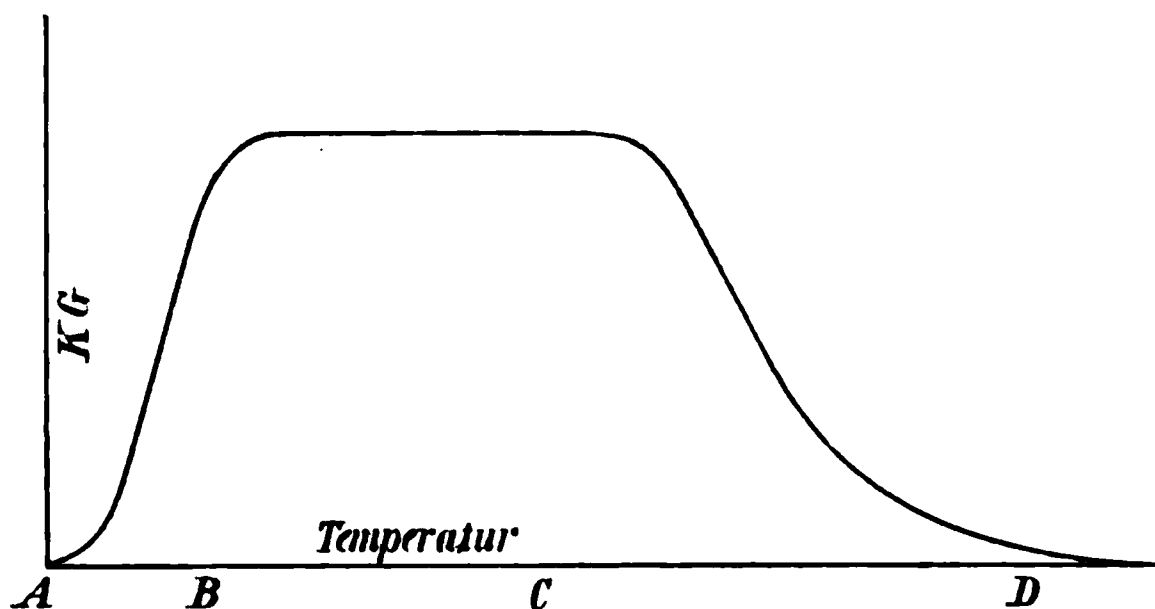


Fig. 34.

Die konstante maximale Kristallisationsgeschwindigkeit ist für jede Kristallart konstant, nach G. TAMMANN ist sie bei polymorphen Substanzen verschieden, und ist die des stabileren Kristalls von höherem Schmelzpunkt größer oder kleiner als die des weniger stabilen.¹ Die Kristallisationsgeschwindigkeit von Silikate ist gegenüber der der organischen Substanzen gering, direkte Messungen der Geschwindigkeit in bestimmter Zeit liegen noch nicht vor, sind aber vielleicht meines Kristallisationsmikroskops durchführbar und beabsichtige ich, solche zu veranstalten.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit einer Reihe von Mineralien wurde von mir annäherungsweise bestimmt; da die Mineralien nicht so schnell wachsen wie organische Verbindungen, so wurden sie während 100 Minuten abgekühlt und die Kristalle gemessen; einzelne größere Kristalle bilden sich im Temperaturgebiet *B*, ungefähr 20—40° unter dem Schmelzpunkt. Die Versuche, welche an gesteinsbildenden Mineralien ausgeführt wurden, haben praktischen Wert für die Petrographie im Hinblick auf die Ausscheidungsfolge derselben, und auch für die Beurteilung der Gesteinsstruktur. Die Gestaltung der Kurven ist natürlich auf die angegebene Weise² nur approximativ zu bestimmen und hypothetisch, da ja die Maxima der Kristallisationsgeschwindigkeit mehr auf Schätzung beruhen. Bei Augit beobachtete man, daß auch dort, wo lange Säulen sich bilden, wahrscheinlich in dem Gebiet *B*, ein Glas entsteht, weil anfangs noch Flüssigkeit zwischen den rasch wachsenden Kristallen sich befindet, und daß im weiteren Verlauf bei wachsender Unter-
 kühlung hier bei steigendem Kristallisationsvermögen bei *D* kleinere Kristalle zwischen den großen entstehen, oder, wie es häufig beobachtet wurde, Körner.

Die größte Kristallisationsgeschwindigkeit (abgekürzt *KG*) und das größte Kristallisationsvermögen (abgekürzt *KV*) besitzen Fayalit und Augit, welche nur schwer ganz glasig zu erhalten sind; geringer ist das des Labradors und Anorthits, aber die Kristallisationsgeschwindigkeit ist ziemlich groß. Körner sind selten, häufiger Nadeln. Die des Albits und Orthoklases ist = 0. Bei Nephelin ist die *KG* kleiner als bei Plagioklasen, es bilden sich leicht Skelette. Dicke Säulen, wie sie in Gesteinen vorkommen, bilden sich erst bei sehr langer Dauer der Abkühlung; in einem bestimmten Temperaturgebiete ist das Kristallisationsvermögen von Nephelin sehr groß, und in diesem ist die *KG* nach der Hauptachse geringer, dieses Gebiet liegt in der Nähe des Erstarrungspunktes. (Fig. 35.)

¹ G. TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen, p. 145. — ² Vergl. Centralblatt f. Mineral. 1903, 612.

Bei Leucit ist $K'G$ und $K'V$ wesentlich geringer. Bei Magnetit ist $K'G$ klein, aber es bilden sich sehr viele Zentren der Kristallisation. Es scheinen Kristallisationsvermögen und Geschwindigkeit je nach dem Mineral sehr verschieden zu sein, wie ja auch bei den Plagioklasen konstatiert, ebenso bei Pyroxenen, daß isomorphe Verbindungen sehr verschiedene Kristallisationsgeschwindigkeiten haben können. Ungemein groß ist die $K'G$ eisenreicherer Olivine, sie dürfte meinen neueren Versuchen sogar noch größer sein als die des Augits. Die Versuche ergaben mit gewöhnlichem eisenarmen Olivin ungefähr die Geschwindigkeit der Plagioklasen. Das Kristallisationsvermögen ist groß, aber es kann sich Glas bilden.

In gemengten Schmelzen wachsen die Kristalle mit anderer Geschwindigkeit als in der eigenen Schmelze, und so findet man sogar das umgekehrte Verhältnis bei Augit und Plagioklasen, ebenso bilden sich in Hohlräumen sehr viele Plagioklasenadern.

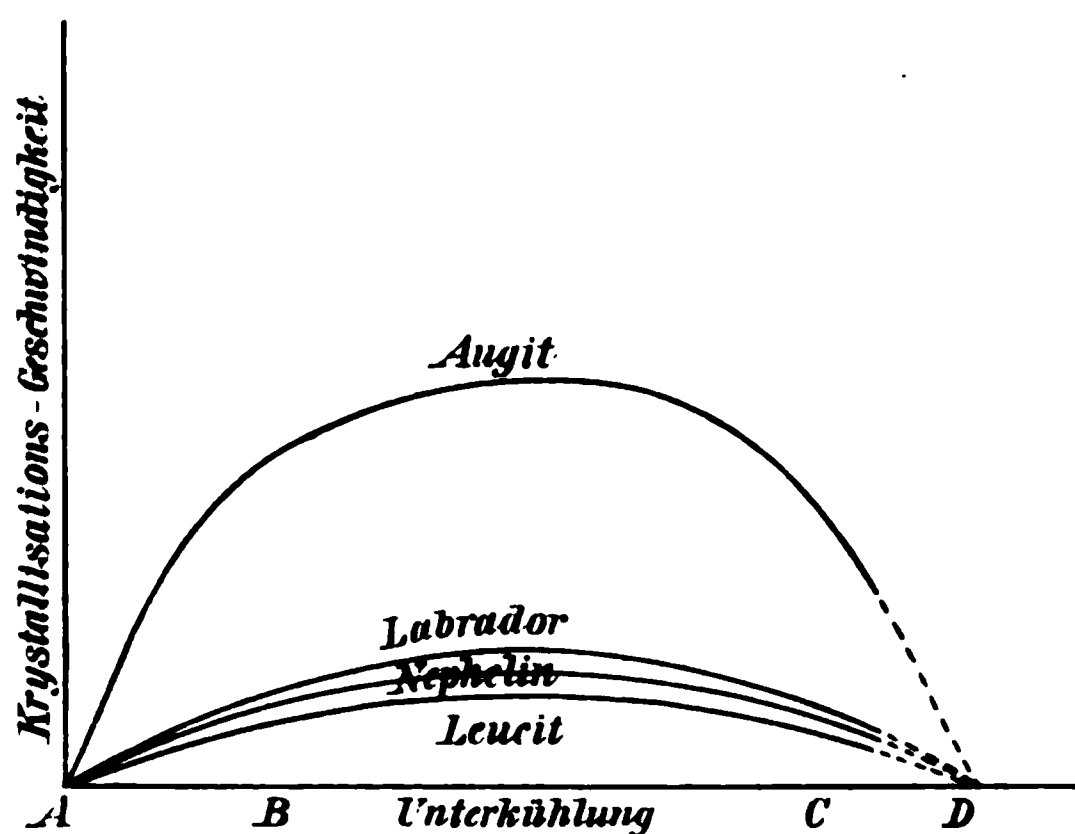


Fig. 35.

Verhältnis bei Augit und Plagioklasen, ebenso bilden sich in Hohlräumen sehr viele Plagioklasenadern.

Durch die Kenntnis der Kristallisationsgeschwindigkeit können wir auch in der Lage sein, zu berechnen, welche Zeit ein Kristall in einem Eruptivgestein ungefähr zu seiner Ausbildung gebraucht.

Unter normalen Umständen würde ein etwa 20 mm langer Augitkristall bei der Voraussetzung, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit 0.001–0.002 mm pro Stunde beträgt, die meisten Versuche

beträgt, 200 Stunden brauchen. Ein ebenso großer Leucit würde jedoch viermal soviel Zeit brauchen; oder aber ein Augit von 1 cm Länge braucht 154–208 Stunden, unter größerem Druck (d. h. in größerer Tiefe) vielleicht noch mehr. Ein sehr feinkörniger Basalt, resp. ein dichter, könnte aber schon in 24 Stunden entstehen, seine Gemengteile hätten einen Durchmesser von 0.10–0.25 mm. Auch könnte ein Gabbro von mittlerem Korn binnen zirka 10 Tagen entstehen, jedoch die Viskosität mit dem Druck etwas zunimmt, so könnte in der Tiefe des Gabbros diese Zahl etwas zu erhöhen sein. Die größeren Leucite der Lava, welche oft 2 cm dick sind, könnten bei Atmosphärendruck sich in zirka 800–1600 Stunden bilden. Die Berechnung geht aber von der Voraussetzung aus, daß die Temperatur während dieser Zeit nur um wenige Grade konstant bleibt. Die Konstanz der Temperatur ist Bedingung für größere Kristalle. Hierbei ist in Berücksichtigung des Umstandes, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit dem Lumen des Rohres wächst, jene Zahlen eher geringere sein; man weiß aber, daß die $K'G$ nach Erreichen einer gewissen Kristallgröße wieder geringer wird.

Vergleicht man die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit der verschiedenen Mineralien der Gesteine, so erhält man ungefähr folgende relative Zahlen, wenn man den Augit mit 20 ansetzt.

Augit	20	Leucit	3–4
Labrador	7	Magnetit	1–2
Olivin	3–10 ¹	Sarkolith	2–3
Nephelin	5	Meionit	

¹ Bei eisenreichen Olivinen aber vielmehr. 15–20.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist, wie G. TAMMANN¹ und später RICHARDT² gezeigt haben, von Beimengungen sehr beeinflussbar. Bei Mineralien bemerken, daß dieselben überhaupt niemals oder fast niemals ganz reinen Beimengungen sind, doch scheint der Einfluß kein so großer zu sein.

Von größtem Einfluß ist für die Kristallisation aus Schmelzen die Viskosität des Mediums; in Hohlräumen einer Schmelze schießen z. B. Plagiokristalle sehr schnell an und es bilden sich sehr lange Nadeln.

Während Beimengungen sonst die Kristallisationsgeschwindigkeit herabsetzen, haben Zusätze von wolframsauren Salzen auf die Kristallisation von Orthoklas, Leucit beschleunigenden Einfluß, offenbar dadurch, daß die Viskosität sehr bedeutend verringert wird, denn das Kristallisationsvermögen ist von inneren Reibung und diese wieder von der Temperatur abhängig.

Orthoklas- und Albitkristalle können daher nur dort sich bilden, wo durch Schmelzmittel eine mehr leichtflüssige Schmelze erhalten wird. Man erhält überhaupt aus solchen Schmelzen viel größere Kristalle z. B. bei Glimmer, Tephroit³, auch die Glasbildung wird verringert oder ganz ausfallen.

In Schmelzen aus Gemengen von Mineralien wird die Viskosität geändert, dies wirkt wieder auf die Kristallisationsgeschwindigkeit ein, es können sich solchen z. B. große Plagioklas- und auch Orthoklasleisten bilden, die in ihren reinen Schmelzen nicht entstehen würden.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist natürlich beim Schmelzpunkt Null und mit zunehmender Unterkühlung wächst sie bis zu einer gewissen Grenze, um dann wieder Null zu werden; nach BAKHUIS-ROOZEBOOM, steigt mit der Unterkühlung die Tendenz in das stabilere Gleichgewicht überzugehen, als Gegenwirkung tritt die Viskosität auf, die mit der Unterkühlung wächst. Die Stabilität der unterkühlten Flüssigkeit nimmt also, wenn wir sie durch die Kleinheit der Kristallisationsgeschwindigkeit definieren, bei fallender Temperatur zumeist ab und dann wieder zu, um schließlich unendlich groß zu werden.⁴

Die Viskosität des Magmas hängt einerseits ab von seiner chemischen Zusammensetzung im Einklange mit der mineralogischen, von der Durchtränkung⁵ mit Wasser und Schmelzmitteln (Mineralisatoren), von der Temperatur und dem Druck. FeO, MnO, in geringerem Grade MgO und CaO, begünstigen die Dünnflüssigkeit. K₂O, Na₂O, wirken gegenteilig, ebenso SiO₂, auch Al₂O₃ in größeren Mengen bewirkt Viskosität. Nach J. VOGT⁶ fließen Fayalitschlacken, reich an SiO₂, ebenso dünn wie Wasser, während saure Al₂O₃-reiche Schlacken die Konsistenz des Teeres haben.

Über die Viskosität der Gesteine habe ich einige Versuche angestellt; zu den leichtflüssigen gehören namentlich Basalte, Limburgite, Gabbros, auch Leucitgesteine, zu den ganz zähen die sauren Gesteine Granit, Obsidian, auch die Sphelingesteine sind zumeist sehr viskos. Durch den Druck wird (außer bei Wasser) die Viskosität gesteigert, aber da hier das Wasser nicht entweichen kann und auch die Mineralisatoren anwesend sind, so dürfte dadurch wieder die Viskosität verringert werden.

Der Druck übt auf die Viskosität von Flüssigkeiten Einfluß und zwar erhöht er sie, dagegen wird durch Wasser bei Druck die innere Reibung geringer. Ein Zusatz von Salz bedingt einen Übergang zu dem umgekehrten Verhältnis, nach welchem die Reibung mit dem Druck wächst. Die Zunahme ist nach R. COHEN⁷ bei konzentrierten Lösungen dem Drucke nahezu proportional und ist kleiner als ein Prozent für 100 Atm.

Wenden wir dies auf die Viskosität unter Druck befindlicher Magmen an,

¹ G. TAMMANN, Kristallisieren u. Schmelzen p. 145, A. BOGOJAWLENSKY Z. f. phys. Ch. XXVII, 1898, 585. — ² Z. f. phys. Chem. XLIII 1903. — ³ Vergl. C. DOELTER, Centralblatt f. Mineral. 1903, p. 617. — ⁴ Heterogene Gleichgewichte, p. 79. — ⁵ G. TSCHERMAKS Min.-petr. Mitt. B. 21, 1902, p. 217. — ⁶ Silikatschmelzlösungen I u. II, 163. — ⁷ Wiedem. Annal. 1892, 45, 666.

so dürfte das Wasser vielleicht weniger in Betracht kommen, weil die des Wassers (vgl. R. COHEN und G. TAMMANN, Zeitschr. f. phys. Chemie XV bis 800 Atmosphären abnimmt, erst dann zunimmt. Das Druckminimum Viskosität des Wassers verschiebt sich bei steigender Temperatur der zu kleineren Druckwerten. Dagegen würden Chlorcalcium-, Chlornatriumschmelzen oder solche mit Fluoriden, Boraten eher viskoser werden, als gewöhnlichem Druck; da ein Lakkolith wohl einem Druck bis 2—3000 Atmosphären (entsprechend einer Schicht von 7500—11000 m) ausgesetzt werden so könnte die Viskosität, vorausgesetzt, daß sie auch bei solchen Drücken proportional steigt, was zweifelhaft ist, immerhin sich um 20—30% ändern. Beobachtungen in der Natur zeigen, daß unter hohem Druck entstandene Gesteine seltener feine Apophysen in das Nebengestein senden; da aber auch die Mineralisatoren überhaupt die Viskosität herabsetzen, so sind Gesteine doch weniger viskos, wenn der Druck nicht sehr hoch ist.

Einfluß des Druckes auf die Kristallisationsgeschwindigkeit. Druck ist nicht unmittelbar von großem Einflusse, bei Gesteinen dürfte zurückgehaltene Wasser und die Mineralisatoren wirken. Auch die Versuche von C. OETLINGS zeigen, daß Druck ohne Einfluß auf die Kristallisationsgeschwindigkeit sein kann.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist auch in kleinen Gefäßen gewissermaßen abhängig, wie G. TAMMANN zeigt, innerhalb gewisser Grenzen von dem Durchmesser der angewandten Röhren; in der Natur und bei Versuchen beobachtet man, daß in kleineren Gefäßen kleinere Kristalle sich bilden, was auf eine mehr Tendenz zu Glasbildung besteht. Kleinere Gefäße zeigen dies, die Abkühlung ist ihnen eine raschere, sie bilden aber doch oft größere Kristalle (oft parallel angeordnete Nadeln), die sich in dem Temperaturgebiet in der Nähe des Kristallisationspunktes (s. Fig. 35). Die Ursache ist, warum in größeren Gefäßen die Kristallisation rascher fortgeschritten ist, in Konzentrationskorrekturen zu suchen, die auch Einfluß auf die Art der Kristalle. Der Einfluß des Gefäßes dürfte namentlich bei hochviskosen Schmelzen, den man nachzuurteilen, in Betracht kommen.

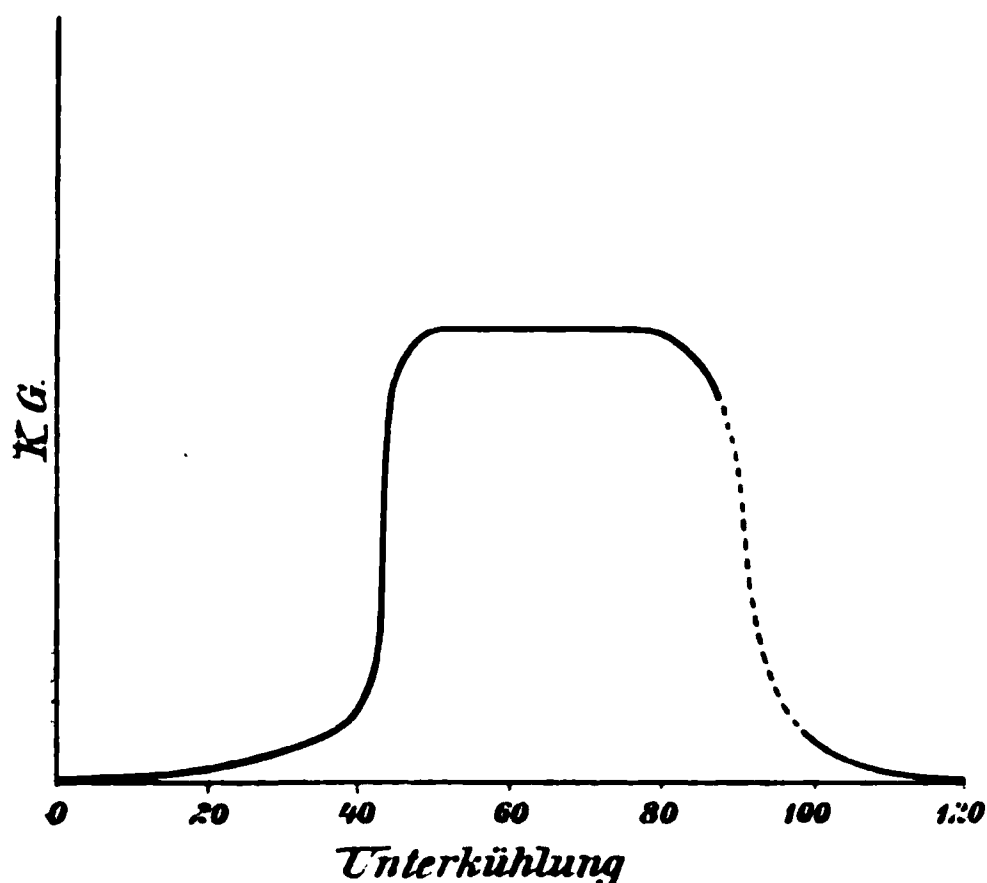


Fig. 36.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit in gemischten Schmelzen. — Vermittelt des Kristallisationsmikroskopes stellte ich auch Versuche über das Wachstum der Kristalle in gemengten Silikatschmelzen an. Hier wuchs Labrador schneller als in ihrer reinen Schmelze, Augit dagegen weniger. Die Kurve für die Kristallisationsgeschwindigkeit des Augites, welche aus einer Schmelze von 5 Olivin, 35 Labradorit und 60 Augit bildete, hatte eine etwas andere Form als die in Fig. 35. Bei einer Unterkühlung von 0—40° bildeten sich nur sehr kleine Kristalle, bei 60—80° sehr lange Nadeln, die später dicker wurden, dann fällt plötzlich die Geschwindigkeit sehr ab (Fig. 36.)

Das spontane Kristallisationsvermögen.

Viele flüssige Körper lassen sich in Zustandspunkten unterhalb ihrer Schmelztemperatur realisieren,¹ diese Fähigkeit sich unterkühlen zu lassen ist auch bei verschiedenen geschmolzenen Mineralien verschieden. Durch die Arbeiten G. TAMMANNs gezeigt worden, daß der wesentliche Faktor, von dem die Unterkühlbarkeit abhängt, die spontane Kristallisationsfähigkeit ist, und ein zweiter Faktor die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit.

Die Messung des spontanen Kristallisationsvermögens ist bei Mineralien wegen ihrer hohen Schmelzpunkte viel schwieriger durchführbar als bei organischen Substanzen und es liegen auch keine genauen Messungen vor. Wahrscheinlich ist auch hier wie bei den von G. TAMMANN untersuchten Substanzen die Kernzahl bei verschiedenen Mineralien auch größere Unterschiede zeigen, aber an den Silikaten läßt sich doch der Schluß ziehen, daß die Unterschiede der einzelnen Silikate erheblichere sind; es gibt Silikate, deren spontanes Kristallisationsvermögen sehr groß ist und auch solche, bei denen es Null ist, namentlich gilt letzteres bei sauren Silikaten.

Bei der Bildung von Kristallen aus einer Schmelze tritt die neue Phase nur an einzelnen Punkten der bestehenden ein, auf was J. W. GIBBS aufmerksam gemacht hat,² doch ist oft die Zahl der Kristallisationszentren an der Grenzfläche viel erheblicher als in der Schmelze selbst. Gemessen wird das Kristallisationsvermögen durch die Zahl der spontan entstehenden Kristallisationszentren in der Gewichtseinheit der unterkühlten Flüssigkeit pro Zeiteinheit bei konstanter Temperatur (G. TAMMANN).

Nach J. W. GIBBS ist das Maß der Stabilität einer unterkühlten Flüssigkeit die Entropiedifferenz plus der Energie der Oberflächenbildung dividiert durch die absolute Temperatur, dieses Maß ist nach G. TAMMANN in praxi nicht anwendbar, dagegen bietet sich durch Abzählung der Punkte pro Zeit- und Gewichtseinheit, an denen die Umwandlung vor sich geht, ein empirisches Maß der nicht absolut stabilen Systeme.³ Die Stabilität der unterkühlten Schmelze, gemessen durch die proproportionale Kernzahl, nimmt mit der Unterkühlung zunächst ab und dann wieder zu, die Kernzahl wächst daher mit der Entfernung von dem Schmelzpunkt, um dann wieder abzunehmen. Diese Beobachtung G. TAMMANNs gilt wohl auch für die bisher untersuchten Mineralien.

Ähnlich wie bei den von G. TAMMANN untersuchten organischen Substanzen ist die Kernzahl bei verschiedenen Temperaturen sehr verschieden. Sie wächst zunächst mit der Entfernung vom Schmelzpunkt, um dann plötzlich sehr groß zu werden, bei weiterer Unterkühlung schnell gering zu werden. Bei rascher Abkühlung wird das kleine Gebiet großer Kernzahlen rasch durchschritten und der Körper glasig erstarren. Das Gebiet großer Kernzahl liegt dann z. B. bei Augit, Magnetit dort, wo die Beweglichkeit größer ist, während bei Orthoklas, Albit die Flüssigkeitsteilchen gerade bei Temperaturen, wo sie die größte Kernzahl zeigen sollten, bereits die Beweglichkeit verloren haben, es tritt dann keine Kristallisation ein.

Interessant ist auch die Frage, ob es unter den aus Schmelzfluß kristallisierenden Mineralien viele gibt, welche sich im glasigen (amorphen festen) Zustand erhalten lassen. Während nun G. TAMMANN bei 153 Stoffen nur 59 (38%) im glasigen Zustand bei möglichst schneller Abkühlung erhalten konnte, sind bei den untersuchten Mineralien fast alle glasig zu erhalten. Nur Quarz, Magnetit, Olivin und Augit sind schwer glasig zu erhalten, insbesondere Quarz. Manche Silikate sind dagegen beim raschen Erstarren aus ihren Schmelzen überhaupt nur glasig zu erhalten.

¹ G. TAMMANN, Z. f. phys. Ch. XXV, 1898, 442. — ² G. TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen, p. 149. — ³ G. TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen, p. 156.

Demnach ist das Bestreben der meisten bisher untersuchten Mineralen, glasig zu erstarren, insbesondere gilt das für Silikate. Der Grund liegt in der großen inneren Reibung ihrer Schmelzen.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit und das Kristallisationsvermögen sind von der Viskosität (inneren Reibung) abhängig. Vermindert man die Viskosität, wachsen beide; daher kann man bei Silikaten, welche sonst nur glasig abkühlen, durch sehr langsamer Abkühlung erhalten werden, Kristalle erhalten, wenn man Zusätze von geringer Viskosität die innere Reibung der Schmelze vermindert. Auf diese Weise ist es gelungen, Körper wie Albit, Orthoklas, welche sonst nicht kristallisieren, durch gewisse Zusätze, wie Wolframsäure und wolframsaure molybdänsaure Salze aus Schmelzen kristallisiert zu erhalten, obgleich eine chemische Einwirkung nicht stattfindet. Teilweise hängt jene Wirkung noch mit der Siedepunktniedrigung zusammen, da die Stabilität mit der Temperatur sich vermindert.

Dieselben Silikate kristallisieren aber auch aus Schmelzen gemengter Zusammensetzung, bei welchen die Viskosität sehr gering ist.

Die Ursache, warum jene Körper nicht zur Kristallisation gebracht werden können, liegt darin, daß die Flüssigkeitsteilchen gerade bei Temperaturen, bei denen die Fähigkeit zur Kristallisation am grössten ist, infolge der Viskosität keine Beweglichkeit mehr haben, daher die Gruppierung der Moleküle nicht möglich ist. Die innere Reibung ist von der Temperatur abhängig, sie ist bei jenen Substanzen sehr schnell bei fallender Temperatur, und gerade bei dem Maximum der Kernzahl würde mit einer Temperaturgrenze zusammenfallen, bei welcher die innere Reibung sehr groß ist.

Dort wo Schmelzmittel einwirken, findet keine Glasbildung statt. Solange etwas noch von dem ersteren Teile vorhanden sind, wird es durch die Wirkung einer Lösung zu tun, das Silikat kristallisiert aus dem Lösungsmittel, welches eben mit dem Mineralisator zusammenfällt, der die Rolle des Wassers spielt. Während das Silikat die Tendenz hat, als Glas zu erstarren (denn alle Silikate lassen sich im glasigen Zustande erhalten), hört diese zumeist auf bei Gegenwart der »Mineralisatoren«.

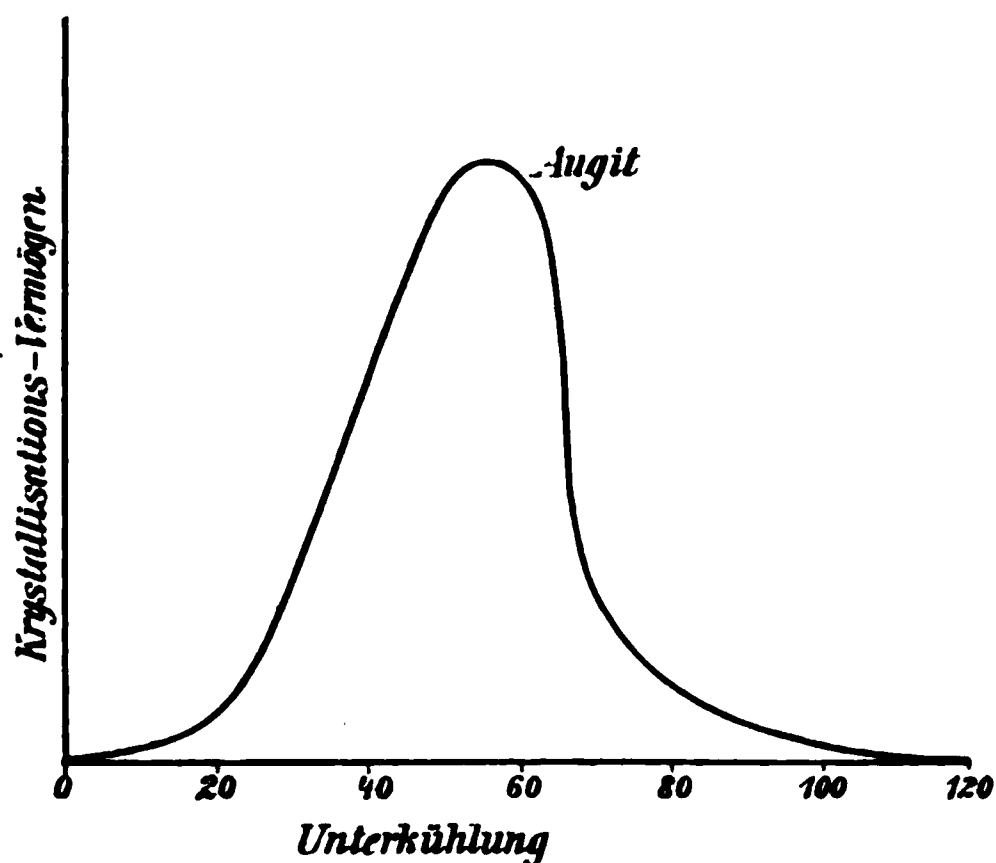


Fig. 37.

Kristallisationsvermögen bei Augit.

Wie wir sehen werden, ist das Kristallisationsvermögen an sich von grosser Wichtigkeit für die Ausscheidung; ich gebe hier eine Reihenfolge nach meinen Erfahrungen bei der Kristallisation:

1. Korund (?), Eisen-Spinell.
2. Magnetit, Olivin, Hypersthene, Augit.
3. Nephelin, Anorthit.
4. Labrador, Leucit.
5. Diopsid.
6. An diese reihen sich Mineralien an, deren Kristallisationsvermögen null ist. Orthoklas, Quarz. Das Kristallisationsvermögen von Akmit scheint gering zu sein. Akmit ist es fast null. (Feldspat)

Wirkung des Druckes. Der Druck wirkt nach G. TAMMANN nicht stark auf die Kristallisation ein; Druck kann die Abkühlung nicht ersetzen, es könnte sich daher bei rascher Abkühlung auch unter Druck Glas bilden. Wenn also die Wirkung des Druckes auf die Stabilität unterkühlter Flüssigkeiten

e bedeutende ist, so sollte man in der Natur auch unter hohem Druck klete Gläser finden können. In der Natur finden wir aber nirgends Gläser lassen, welche hohem Druck unterworfen waren. Die sogenannten Tiefen-ine zeigen niemals Reste eines glasigen Anteiles (Glasbasis).

Man findet jedoch solche bei einzelnen rasch abgekühlten Ganggesteinen, den Monchiquiten, welche jedenfalls unter einem größeren Druck entstanden. Auch manche Pechsteine können unter Druck entstanden sein, wenn auch bei hohem. Granit von Predazzo zeigt in den höheren Teilen Glaschlüsse.

Die Experimente C. OETLINGS¹ haben nun gezeigt, daß bei rascher Abung auch unter höheren Drucken Glas gebildet werden kann.

C. OETLING hat in einem besonderen Apparat bei Drucken bis zu fast Atm. verschiedene Gesteine untersucht. Bei den Versuchen bildeten sich auf viel Gläser, jedenfalls nicht mehr Kristalle als bei Schmelzversuchen unter Druck einer Atmosphäre. Allerdings war die Abkühlung der Schmelze eine asche, wie ich vermute; aber aus den Versuchen geht jedenfalls hervor, daß r Druck Glasbildung möglich ist. Nun war allerdings der angewandte Druck bedeutender; Druck kann aber gegenteilig wirken, da die Viskosität erhöht len kann.

Bei sehr bedeutendem Druck wird sich in der Natur jedoch Glas nicht en, da die Abkühlung in tieferen Schichten wegen der höheren Außentemperatur viel langsamere ist und auch der Einfluß des Wassers und der Mineralisatoren wachsendem Druck größer wird. Immerhin zeigt die Erfahrung, daß es nicht ht, dem Druck großen Einfluß bei der Mineralbildung zuzuschreiben.

J. MOROZEWICZ, welcher den Einfluß der Mineralisatoren verneint, will dem Druck sogar Eigenschaft zuschreiben, Mineralien wie Quarz, Orthoklas, die sich in Schmelzen bei gewöhn- m Druck nicht bilden, zu erzeugen. (G. TSCHERMAKS Min.-petr. Mitt. 1899, 18.)

Wenn in der Natur Gesteinsgläser unter Druck sich garnicht oder nur ganz ahmsweise bildeten, so hängt dies mehr mit der langsamen Abkühlung solcher atmassen und der Durchtränkung mit Wasser und verschiedenen Verbindungen ernalisatoren) ab, welche die Bildung von Glas verhindern. Wo solche nicht anden sind und auch die Abkühlung eine relativ schnelle ist, kann sich auch er Druck Glas bilden. Auf die Ausscheidungsfolge scheint Druck wenig Ein- i zu haben (siehe Nachtrag).

Die Struktur der Eruptivgesteine.

Drei Faktoren bedingen die Struktur: Temperatur, Druck, chemische Zusammensetzung. Vor allem ist sie eine Funktion der Temperatur. Wir wissen, ß die Kristallisation von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängig ist, da ja : Kristallisationsvermögen und die Kristallisationsgeschwindigkeit von ihr ab- gen. Von der größten Wichtigkeit ist der Grad der Unterkühlung, hier wirken n in übersättigten Lösungen präexistierende Kristalle als Kristallkeime mit. e Übersättigung ist auch von der chemischen Zusammensetzung abhängig. Bei ischen Magmen ist sie geringer als bei sauren, daher zeigen letztere (Aplit) afiger plötzliche Kristallisation als basische, bei denen die einzelnen Bestand- le innerhalb größerer Temperaturintervalle sich bildeten. Auf die Abkühlungs- schwindigkeit wirkt auch die Masse des Gesteins.

Wenn die Kristallisation rasch vor sich geht, so bilden sich feinkörnige ssen, bei langsamerer zeigen jedoch die Kristalle je nach dem Unterkühlungs- biet verschiedene Ausbildung. In dem Gebiet *A* und *B* bilden sich größere istalle, zwischen welchen Glas enthalten ist. Dieses kann in dem Gebiet *D*

¹ G. TSCHERMAKS Min.-petrogr. Mitt. Bd. 17, 1898, 331.

DOELTER, Physik.-chem. Mineralogie.

(Fig. 34) zu einem feinkörnigen Aggregat umgewandelt werden. Daß an den Gefäßwänden sich einzelne größere Kristalle bilden, sahen wir bereits, ähnlich findet auch in Gängen statt. Es muß daher an der Abkühlungsfläche sich nicht notwendigerweise ein feinkörniges Gemenge finden, denn es bildet sich nach dem früheren bei sehr hohem Betrage der Unterkühlung.

Bei Schmelzen beobachtete ich vielfach an den Tiegelwänden porphyrische Struktur mit etwas Glas, im Innern körnige Struktur.

Ferner ist die Struktur wesentlich abhängig von dem Druck; unter hohem Druck gebildete Mineralien können zum Teil bei Druckverminderung infolge des nun niederen Schmelzpunktes wieder flüssig werden, durch Druckschwankungen wird die Struktur beeinflußt.

Die Porphyrstruktur, welche für die meisten Eruptivgesteine charakteristisch ist, wird durch Druckveränderung erzeugt; es zerfällt dann die Mineralbildung in zwei Perioden, von welchen eine unter höherem Druck stand, die andere unter normalem. Der Druck wirkt aber nur indirekt, hat aber Einfluß auf die Übersättigung; bei Entlastung kann rasche Kristallisation eintreten.

Da die Übersättigung großen Einfluß auf die Struktur der Gesteine hat, jene aber von der chemischen Zusammensetzung abhängig ist, so ergeben sich Beziehungen zwischen letzterer und der Struktur, die noch nicht genügend eruiert sind. Saure Magmen scheinen stärker übersättigt zu sein als basische. Gewisse Mischungen zeigen auch die sogenannte Eutektstruktur, z. B. Pegmatit; hier spielen aber die Mineralisatoren und Wasser eine Rolle, auch die Quarzporphyrgrundmasse ist unter Zuhilfenahme von jenen zu stande gekommen.

Kapitel XII.

Das Verhalten geschmolzener Silikate. Die Silikatschmelzlösungen.

Bei dem Studium der Silikatschmelzen haben wir zu unterscheiden: solche, bei denen nur Silikate sowie die in den Gesteinen auftretenden Oxyde, Aluminate etc. mitwirken und solche, bei denen andere flüssige Stoffe neben Silikaten vorhanden sind, die sogenannten Mineralisatoren: Chloride, Fluoride, Wolframsäure, Borsäure; zu diesen gehören auch die bei unseren Versuchen nicht realisierbaren wasserhaltigen Silikatschmelzen, welche nur unter Druck wirken können.

Vergleicht man die ersteren, so findet man, daß sie mit den Schlacken sowie auch mit den Laven, allgemein gesagt, mit den Ergußgesteinen große Ähnlichkeit haben, man kommt aber zu dem Resultate, dass solche Produkte mit den chemisch sonst identen körnig-kristallinen Gesteinen wenig Ähnlichkeit haben, eine große Anzahl von Mineralien kann sich auf diesem Wege nicht bilden, z. B. Glimmer, Quarz, Sodalith, Granat, Wollastonit, im Gegenteil diese Mineralien zerfallen bei höheren Temperaturen in hylotrope Gruppen oder wandeln sich wie Quarz und Wollastonit in polymorphe Modifikationen um.

Silikatschmelzen mit Mineralisatoren.¹ — Durch Zusatz von Schmelz-

¹ J. MOROZEWICZ möchte diesen Ausdruck überhaupt abgeschafft wissen (Tsch. Min. Mit. Bd. 18, 1899, p. 8), es ist nun richtig, daß früher diese Bezeichnung oft in allgemeiner, wenig präziser Form angewendet wurde, und gegen eine solche Verallgemeinerung wird man sich mit Recht wenden. — Wenn jedoch J. MOROZEWICZ gar den Einfluß der Zusätze auf die Mineralbildung in Gesteinen ganz leugnet und dagegen behauptet, daß in den natürlichen Gesteinen nicht die konstatierten Mineralisatoren, sondern der Druck maßgebend sei, so wird diese Behauptung nicht nur durch viele Experimente (vergl. K. BAUER N. J. f. Min. Beil., Bd. 12, 1899) und selbst durch seine eigenen widerlegt, sondern die neueren Forschungen ergaben, daß allseitiger Druck nur einen sehr geringen Einfluß auf die Ausscheidung von Silikaten ausübt.

können sich eine Reihe von Mineralien bilden, welche in trockenen Gesteinen nicht entstehen, man hat jene Salze daher Mineralisatoren genannt (minéralisateurs, richtiger Kristallisationsagentien), da unter ihrem Einfluße solche Verbindungen kristallisieren, die ohne sie nur selten oder überhaupt entstehen.

Die Einwirkung der Mineralisatoren. — Als solche gelten speziell können nur diejenigen in Betracht kommen, die in der Natur beobachtet werden (möglich sind): die Chloride von Ca, Mg, Mn, Al, Si; die Fluoride von Ca, Mg, Si; die Wolframate des K, Li; die Borate von Mg, Ca, Na, auch Phosphate. Da aber in der Schmelze die Salze dissoziiert sind, so haben wir eigentlich den Einfluß von Chlor, Fluor, Wolframsäure und Borsäure zu betrachten.

Erklärung des Einflusses der Mineralisatoren.

1. Der wichtigste Einfluß der Mineralisatoren ist der, die Schmelztemperatur zu erniedrigen, und aus dieser Erniedrigung läßt sich die Bildung von vielen Mineralien erklären, und zwar vielfach von solchen, welche sich aus trockenen Gesteinen nicht ausscheiden, da sie bei hohen Temperaturen nicht stabil sind.

Die Schmelzpunkterniedrigung bei Gemengen von Chloriden, Fluoriden, Boraten etc. und Silikaten ist eine sehr bedeutende.

Genaue Untersuchungen liegen bisher darüber nicht vor, jedenfalls ist aber die Analogie einer solchen Schmelzlösung eines Silikats in Borat, Chlorid oder Fluorid mit einer wässrigen verdünnten Lösung eine viel größere als bei Aufschmelzen von trockenen Silikaten und dürfte hier das RAOULT-VAN'T HOFF'sche Gesetz wie die Formel (p. 19)

$$t = \frac{m}{M} \times \frac{0.02 T^2}{q}$$

bestimmbar sein. Versuche darüber müssen erst noch ausgeführt werden, aber die Tatsache der ganz bedeutenden Schmelzpunktherabsetzung des Silikates ist unstritten.

Einfluß der Schmelzpunkterniedrigung auf die Bildung polypher Arten. — Es kann CaSiO_3 bei hoher Temperatur über 1200° sich als hexagonales Kalksilikat abscheiden, durch Zusatz von Fluorcalcium oder borsaurem Natron wird die Schmelz- resp. Erstarrungstemperatur um $2-300^\circ$ erniedrigt, es kann sich monokliner Wollastonit bilden. Quarz scheidet sich über 1200° nicht aus, man erhält nur Tridymit, durch Schmelzpunkterniedrigung bei Zusatz von Lithiummolybdat erhielt P. HAUTEFEUILLE Quarz.

In den granitischen Gesteinen ist der Quarz der zuletzt gebildete Bestandteil, er dürfte sich daher bei einer verhältnismäßig geringen Temperatur abgeschieden haben, die wohl zwischen $600-800^\circ$ geschätzt werden kann, hier spielt das Wasser eine bedeutende Rolle, die nicht experimentell gemessen werden kann. Nach Sv. ARRHENIUS ist Wasser bei hoher Temperatur eine starke Säure, die Kieselsäure aus ihren Verbindungen verdrängen kann, bei niedriger Temperatur tritt das Gegenteil ein, vielleicht ist zum Teil die Bildung des Quarzes darauf zurückzuführen.

Von Wichtigkeit ist die Schmelzpunkterniedrigung für die Bildung von Glimmer und Hornblende.

2. Der Einfluß der Konzentration ist ein großer, doch fehlen einschlägige Versuche. Bei starken Zusätzen erfolgt in manchen Fällen chemische Reaktion zwischen dem Silikat und dem betreffenden Mineralisator, und dies dürfte z. B. bei der Glimmerbildung eintreten, sicher bei der Bildung des Mangangranats nach GORGEU.

Synthese von Mineralien durch Zugabe von Schmelzmitteln. In dem eben genannten und anderen Fällen tritt das Schmelzmittel mit in die Reaktion ein.

Solche Fälle sind im allgemeinen nicht sehr häufig. Ca-Phosphat mit M... zusammengesmolzen, gibt Apatit. In manchen Fällen, z. B. bei Zusammenschmelzen mit Fluoriden, treten diese nur in eine Zwischenreaktion ein, scheiden aber bei einer zweiten Reaktion wieder aus; in manchen Fällen, z. B. bei Glimmschmelzen, wird etwas Fluor aufgenommen. Die Reaktion, welche zur Darstellung des Glimmers aus Andalusit führt unter Einwirkung von Fluoraluminium und K_2S , ist sehr kompliziert und dürfte wahrscheinlich in mehrere aufeinander folgende Reaktionen zerfallen.¹

Weitere Synthesen mit doppelter Umsetzung gehören zum Teil auch hierher. Bei diesen spielen reziproke Salzpaare eine Rolle.² Indessen ist es möglich, daß bei einigen Synthesen von Silikaten ähnliche Reaktionen, wie sie W. MEYERHOFFER³ behandelt, unterlaufen.

W. MEYERHOFFER³ hat seine Studien über reziproke Salzpaare auch auf einige Mineralsynthesen durch Schmelzfluß ausgedehnt. Nehmen wir die Synthesen des Scheelits durch Zusammenschmelzen von Na_2WO_4 mit Überschuß von $CaCl_2$. Das Salzpaar $Na_2WO_4 + CaCl_2$ ist bei gewöhnlicher Temperatur instabil, einmal wegen der Schwerlöslichkeit des $CaWO_4$ und dann auch wegen der durch das leicht lösliche $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ voraussichtlich sehr herabgedrückten Löslichkeit des NaCl. Daß es bei höheren Temperaturen auch instabil ist, folgt aus der Synthese des Scheelits durch Zusammenschmelzen von Na_2WO_4 mit $CaCl_2$, Zusatz von NaCl begünstigt die Bildung aus $CaWO_4$. Läge eine inkompatible Schmelze vor, so müßte Zusatz von NaCl das am Boden liegende $CaWO_4$ vermindern, während wenn $CaWO_4 + NaCl$ stabil sind, die Anwesenheit desselben offenbar die Umsetzung $NaWO_4 + CaCl_2$ begünstigen wird. Ebenfalls ist bei der Synthese von $MnWO_4$ das Salzpaar $MnWO_4 + NaCl$ bei hoher Temperatur sicher stabil. (Vergl. Kap. XX.)

Eine Reihe von Synthesen wurde auf ähnliche Weise durchgeführt.

So erhielt M. LECHARTIER⁴ verschiedene Pyroxen- und Olivinvarietäten durch Einwirkung von $MgCl_2$, von $CaCl_2$ und $MnCl_2$ auf SiO_2 . Bei höherer Temperatur bildet sich Olivin, bei etwas niedriger Augit. Auf ähnliche Weise hat P. HAUTEFEUILLE durch die Reaktion $H_2O + MgCl_2 + MgO + SiO_2 = Mg_2SiO_4 + 2HCl$ Olivin erzeugt. J. LEMBERG erhielt ungefähr folgende Reaktion:

$Na_2Al_2Si_2O_8 + CaCl_2 = CaAl_2Si_2O_8 + Na_2Cl_2$, das Salzpaar $NaAlSiO_4 + CaCl_2$ ist hier instabil, dagegen ist das letztere stabiler. Hierher gehört auch die Synthese des Granats nach A. GORGEU⁵ durch Einwirkung von Überschuß von $MnCl_2$ auf Al_2O_3 , $3SiO_2$, wobei sich außer $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$ auch die Salze Mn_2SiO_4 und $MnSiO_3$ bildeten, außerdem fand Umtausch von Cl_2 durch O statt und Bildung von HCl. Es wäre von Interesse diese Reaktionen im Sinne der physikalischen Chemie weiter zu verfolgen, dazu sind neue Versuche nötig.

3. Durch Zusatz eines Mineralisators, welcher ja zumeist ein Salz ist, wird der Dissoziationsgrad geändert, und es tritt Löslichkeitsbeeinflussung ein, je nachdem das zugesetzte Salz ein gemeinschaftliches Ion hat oder nicht (nach dem W. NERNSTschen Gesetze). Wenn wir nun beispielsweise zu einem Magnesiumsilikat Chlormagnesium zusetzen, so wird die Löslichkeit vermindert. Bei Zusatz von Fluorcalcium würde das Gegenteil eintreten. Es wird also unter Umständen eine verdünntere Lösung hergestellt, aus der sich Kristalle besser ausscheiden können, daher die Wirkung der Zusätze als Kristallisatoren. Andererseits be-

¹ G. TSCHERMAKS Min.-petr. Mitt. 1889, 67 (C. DOELTER). — ² Vergl. W. MEYERHOFFER, Z. f. phys. Chem. XXXVIII, 1901, p. 307. — ³ Z. f. phys. Chem. XXXVIII, 1901 p. 323. — ⁴ C. R. 67, 71, 1868. — ⁵ C. R. 101, 1884.

htet man auch wirklich, daß Zusatz des Chlorides desjenigen Metalls, welches im Silikat vorhanden ist, nur durch Erniedrigung des Schmelzpunktes wirkt.

4. Einfluß auf die Kristallisationsgeschwindigkeit und das Kristallisationsvermögen durch Herabsetzung der inneren Reibung (Viskosität). In sehr vielen Fällen ist der Einfluß der Mineralisatoren nur ein derer, daß die Schmelze dünnflüssiger, weniger viskos ist, die Kristallisationsgeschwindigkeit der betreffenden Verbindungen ist nun abhängig von dem Medium, in dem sie sich abscheiden (siehe p. 109 bei Kristallisationsgeschwindigkeit); Albit, Orthoklas scheiden sich aus ihrer Schmelze nicht ab, da in dieser viskosen Schmelze die Kristallisationsgeschwindigkeit = 0 ist.

Zusätze von Wolframiaten vermindern die Viskosität, die Kristallisationsgeschwindigkeit ist dann merklich, ebenso das Kristallisationsvermögen größer. Schmelzen, welche neben jenen Silikaten noch das Augit- oder Olivinmolekül enthalten, können sich erstere ausscheiden, wie ich bei vielen Versuchen feststellte; dürfte hauptsächlich dadurch hervorgerufen sein, daß die Viskosität der Schmelze erniedrigt wird, z. B. bei der Leucitbildung wirkt hauptsächlich die geringere Kristallisationsgeschwindigkeit.

5. Katalytische Wirkung. — Die Mineralisatoren können als Katalysatoren wirken, wenn wir unter letzteren, der neuerdings üblichen Definition folgend, Reaktionsbeschleuniger verstehen. Insbesondere scheinen für die Chloride und Fluoride das Chlor resp. Fluor sowohl gasförmig als auch in dissoziierten Lösungen katalytisch zu wirken. Dieser katalytische Einfluß scheint oft bedeutend, da er auch ohne Messungen, die bisher fehlen, konstatiert wurde.

Oft handelt es sich allerdings nicht um eine chemische Umsetzung, sondern um Beschleunigung der Kristallisationsgeschwindigkeit. Wenn beispielsweise Tonminerale im amorphen Zustande durch Fluoride in kristallisierte umgewandelt wird, liegt der wirkliche Grund darin, daß der Schmelzpunkt herabgesetzt wird, dann in dieser weniger viskosen Schmelze die Kristallisationsgeschwindigkeit vergrößert wird, während sie in geschmolzenem Korund sehr klein ist; das Fluorid ist ein Reaktionsbeschleuniger. Ähnlich wirkt Wolframsäure als Reaktionsbeschleuniger.¹

Einfluß des Wassers.

Die Rolle des Wassers im Magma ist eine zweifache:

1. Herabsetzung des Schmelzpunktes, das zeigen die Versuche von C. BARUS (s. unten) und auch ein Versuch von F. FOUQUÉ und A. MICHEL-LÉVY, die Granitminerale unter Einwirkung von Wasserdampf bei 1000° schmolzen, statt bei 1250°.

2. Chemische Wirkung. Auf diese hat Sv. ARRHENIUS² zuerst aufmerksam gemacht. Das Wasser ist bei gewöhnlicher Temperatur eine schwache Säure, bei 100° aber eine starke; bei Kieselsäure ist dies umgekehrt. Bei hoher Temperatur, über 1000°, verdrängt das Wasser die Kieselsäure aus ihren Verbindungen, bei sinkender Temperatur tritt das Gegenteil ein, das Wasser wird frei. Demnach wird es von der Temperatur abhängen, ob sich ein basisches Hydrat oder ein Silikat bildet; bei niedriger Temperatur, d. h. bei der Abkühlung einer Magmamasse wird letzteres der Fall sein, die näheren Verhältnisse entziehen sich unserer Kenntnis, insbesondere ob auch der Druck einen Einfluß ausübt.

3. Endlich wäre die Rolle des Wassers zu berücksichtigen, auf die C. BARUS³ hingewiesen hat. Obgleich die von ihm gezogenen Schlüsse schon aus geologi-

¹ J. MOROZEWICZ bezeichnet als katalytische Reaktionen solche, bei denen ein Stoff eine intermediäre Rolle spielt und nicht zur Zusammensetzung des Endproduktes gehört. Min.-petr. Mitt. 18, 1899. Nach neueren Anschauungen ist für den Begriff Katalysator wesentlich nur seine katalytische, d. h. Reaktionsbeschleunigende Rolle, ohne Rücksicht darauf, wie diese seine Wirkung zustande kommt. — ² Geolog. Fören. 1900, Stockholm. Kosmische Physik, I, 312, Leipzig bei Engel. — ³ Physik. Z. I, 1899, 1.

schen Gründen kaum akzeptiert werden dürfen, ist doch der von ihm geführte Versuch von Interesse.

Glas soll nach ihm ein Colloid sein und hat, wie viele solche, die Eigenschaft, bei geeigneter Temperatur im Wasser aufzuquellen, um sich bei höherer Temperatur wieder zu klarer Lösung aufzulösen (bei 210° bei genügendem Druck). Er schließt daraus, daß in Gegenwart von Wasser und bei einer geeigneten Gesteinsart die Verflüssigungsmöglichkeit schon bei 5—6 km Tiefe denkbar ist (wofür aber die petrographischen Verhältnisse der Gesteine nicht sprechen). könnte auf diese Weise eine lokale Wärmequelle gebildet werden, die vulkanischer Art ist.

4. Das Wasser wird auch den Dissoziationsgrad der damit gemischten Stoffe wesentlich verändern, da wir ja wissen, daß Wasser als Lösungsmittel eine ausgezeichnete Stellung einnimmt, indem es ja in besonderem Maße die Fähigkeit besitzt, die in ihm gelösten Stoffe elektrolytisch zu dissoziieren, daher die Ionen im Wasser eine ganz besonders große Löslichkeit besitzen.¹ Es wird daher in wasserhaltigen Magma der Prozeß der Mineralbildung oft in anderer Weise ablaufen, als in wasserfreien Schmelzen, mit welchen wir bei unseren Versuchen operieren.

Viel schwieriger zu erklären sind die Vorgänge, welche in größeren Tiefen der Erde bei der Erstarrung der granitischen-syenitischen Gesteine sich abspielen. Hier hat das unter Druck befindliche Wasser einen großen Einfluß. Wir haben es aber nicht nur mit Wasser, sondern mit einer Reihe von dissoziierten Stoffen zu tun, deren Spuren wir in akzessorischen Mineralien wiederfinden. Es sind die früher genannten Verbindungen, die wir als *agents minéralisateurs* kennen gelernt haben.

Die vielen Versuche, welche von französischen Forschern, P. HAUTEFEUILLE, E. FRÉMY, F. FOUQUÉ, A. MICHEL-LÉVY und auch von mir mit Zuhilfenahme von *agents minéralisateurs* durchgeführt wurden, haben sicher eine gewisse Ähnlichkeit mit den Erstarrungsvorgängen aus sogen. Tiefengesteinen, da eine Reihe von Mineralien erhalten wurden, die in diesen sich finden und die bei trockenen Schmelzflüssen nicht entstehen: Quarz, Orthoklas, Albit, Granat, Glimmer; aber es fehlte vor allem hier ein wichtiger Faktor, der Druck, der allerdings nur indirekt wirkt, indem er das Wasser am Entweichen hindert; denn das Fehlen des Wassers unter Druck verändert die Versuchsbedingungen. Eine große Analogie mit natürlichen Vorgängen haben Versuche, die unter hohem Druck in Lösungen bei über 500° ausgeführt wurden, zuerst bei niedrigeren Temperaturen von G. A. DAUBRÉE, dann namentlich von CH. FRIEDEL und E. SARASIN in ihrer berühmten Eisenröhre durchgeführt worden; später hat u. a. E. BAUR genauere Versuche in ähnlicher Weise durchgeführt.

Bei den letzteren Versuchen ist aber niemals ein wirklicher Schmelzfluß durchgeführt worden, sondern es handelt sich eigentlich nur um wässrige Lösungen bei erhöhtem Druck in höherer Temperatur, wengleich gewisse Vorgänge bei der Bildung der Pegmatite große Ähnlichkeit mit den Bedingungen zeigen, die bei den Versuchen E. BAURS² herrschten (vergl. Kap. XXI).

F. LOEWINSON-LESSING³ hat auch die Rolle des Druckes bei der Kristallisation besprochen, er betont mit Recht, daß der Druck zur Beibehaltung im Magma des Wasserdampfes und der *agents minéralisateurs* und folglich zu ihrer Teilnahme bei den Kristallisationsvorgängen beiträgt, er kann auch die Ausscheidung flüchtiger Bestandteile und die Dissoziation der bei hoher Temperatur sich spaltenden Verbindungen hindern; dieser Einfluß sowie die von demselben Autor betonte, auf die Differentiation wirkende Förderung der Spaltung etc. dürften jedoch weniger wichtig sein. (Congrès géol. VII. Petersbourg 1899, 354.)

¹ W. NERNST, Theoret. Chem. IV. Aufl., p. 534. — ² Z. f. physikal. Chem. XLII, 1903, 567. — ³ l. c., p. 355.

Verschiedenheit der Ausscheidungsperioden und Einfluß derselben auf das chemische Gleichgewicht. — Bei Tiefengesteinen geht die Ausscheidung zwar auch bei verschiedenem Druck, verschiedener Temperatur vor, aber man kann hierbei nicht zweierlei Perioden der Ausscheidung unterscheiden, wie bei Ergußgesteinen, die ganz verschiedene Bedingungen aufweisen, intratellurische, in welcher die Ausscheidung unter Druck und in Gegenwart Wasser und Mineralisatoren vor sich ging, wahrscheinlich bei ungemein lang sinkender Temperatur und die zweite Periode der Erstarrung an der Oberfläche, welche bei verhältnismäßig rasch fallender Temperatur stattfand unter gewöhnlichem Atmosphärendruck und in welcher Wasser und Mineralisatoren einen sehr großen Einfluß haben konnten; die Vorgänge dieser Erstarrungsperiode können experimentell nachahmen, während die gleichen Bedingungen wie bei der ersten schwer zu erreichen sind.

Es ist bekannt, daß die Struktur der Eruptivgesteine z. T. von dieser Verschiedenheit abhängt; zwischen den Verbindungen der ersten Periode und denen der zweiten kann natürlich kein chemisches Gleichgewicht stattfinden, die Kristalle der ersten Periode werden in der zweiten Periode von dem flüssigen Magma teilweise gelöst, es entstehen Korrosionen. Zu beachten ist auch, daß die Kristalle der ersten Periode, die Feldspate, Augite, Leucite, Olivine als Impfkristalle dienen können und die Unterkühlung aufheben können.

Es ist nun klar, daß die verschiedenen Stoffe dieser beiden Perioden sich nicht im Gleichgewicht befinden können und daher die Phasenregel hier nicht ohne weiteres anwendbar ist. F. BECKE¹ betont, daß die ersten Ausscheidungen mit den späteren und dem Magmarest überhaupt nicht im Gleichgewicht stehen können. Ganz sicher ist dies vor allem für die Ausscheidungen jener genannten Perioden. Durch die Änderung des Druckes nach der ersten Periode wird der Schmelzpunkt der Ausscheidungen erniedrigt, infolgedessen wird ein Teil derselben wieder flüssig, reagiert aufeinander und auf die Kristalle von höherem Schmelzpunkt je nach der Löslichkeit letzterer, im flüssigen Teile werden Resorptionen und Korrosionen stattfinden. Korrosionsversuche² sind von mir an verschiedenen Mineralien ausgeführt worden, sie ergeben die verschiedene Löslichkeit der einzelnen Mineralien im Magma. Gleichgewicht würde erst eintreten, wenn das betreffende Magma vollkommen gesättigt wäre.³

Aber auch bei den Bestandteilen, die sich in einer Periode unter demselben Druck bilden, konstatierte ich unter dem Mikroskop oft 60—100⁰ Temperaturintervall für verschiedene Mineralausscheidungen. Die ersten würden mit den letzten dann nicht im Gleichgewicht stehen. Indessen kommt es auch vor, daß zwei Kristallarten sich gleichzeitig oder nahezu gleichzeitig ausschieden, z. B. Magnetit und Augit. Bei der eutektischen Mischung ist dies allgemein der Fall.

Die Schmelzlöslichkeit der Silikate.

Ein geschmolzenes Silikatgemenge repräsentiert eine Lösung, wie bereits BUNSEN dargetan; da dasselbe die Elektrizität leitet, so sind geschmolzene Gesteine, wie wir sahen, Elektrolyte. Wir können jedoch nicht sagen, welcher der Bestandteile der Gesteine als Lösungsmittel zu gelten hat und hierin liegt eine Schwierigkeit, diese Schmelzen den wässerigen Salzlösungen ähnlich zu behandeln und die Gesetze, welche auf wässrige Lösungen sich beziehen, auf sie auszudehnen; dann sind Silikatschmelzen als konzentrierte, nicht als verdünnte Lösungen zu betrachten.

¹ Denkschriften d. K. Akad. Wien, 1903, Bd. LXXV. — ² G. TSCHERMAKS Min.-petr. Mitt., d. 20, 1901. — ³ Siehe auch die Versuche M. SCHWEIGS über Sättigung der Gläser, N. J. f. Min. u. pet. Bd. 17, 1903, 516.

Mit Bezug auf die W. NERNSTSche Definition der Lösungen betrachtet F. LOEWINSON-LESSING denjenigen Bestandteil als Lösungsmittel, welcher im gegebenen Moment über die anderen quantitativ überwiegt, es hängt dies aber eher mit der eutektischen Mischung zusammen; dasjenige Silikat, welches stärker löst, wird auch bei geringerer Quantität als Lösungsmittel zu betrachten sein.

Im allgemeinen löst ein Bestandteil den andern, und bezeichnet man in der physikalischen Chemie den Stoff als das »Lösungsmittel«, der bei dem jeweils betrachteten Vorgange in reinem Zustande aus der Lösung auf umkehrbarem Wege abgeschieden wird. Nach dieser Definition kann bald die eine oder die andere Komponente einer Lösung als »Lösungsmittel« abgeschieden werden.

Eutektischer Punkt. Für diese Frage ist die Bestimmung der Erstarrungskurve und insbesondere die eutektische Mischung von Wichtigkeit. Bei der eutektischen Mischung, nämlich der Mischung, welche den niedrigsten Schmelzpunkt hat, erfolgt gleichzeitige Erstarrung der beiden Komponenten. Hier ist also die Frage nach dem Lösungsmittel müßig. Leider lassen sich die Verhältnisse, wie sie bei einfachen Legierungen vorliegen, nicht so ohne weiteres auf die Silikatschmelzen übertragen, da, wie wir sehen werden, viele Störungen eintreten. Die eutektische Mischung hat eine charakteristische Struktur: die Eutektstruktur, ähnlich der Implikationsstruktur der Petrographen. Wegen der verschiedenen Kristallisationsgeschwindigkeit kann aber Eutektstruktur auch dort, wo sie sich sonst bilden könnte, ausbleiben. Die in der Chemie angewandte Abkühlungsmethode, bei welcher der eutektische Punkt durch konstante Temperatur gekennzeichnet ist, ist bei Silikaten aus praktischen Rücksichten nicht gut anwendbar, hauptsächlich wegen der nicht zu verhindernden starken Unterkühlung und der Schwierigkeit des Rührens. Die Bestimmung des eutektischen Punktes ist daher hier sehr schwierig. Die Nichtübereinstimmung der theoretischen Löslichkeitskurve mit der Beobachtung ist durch allerhand Störungen hervorgerufen, durch chemische Reaktionen, durch Bildung von Mischkristallen, durch Veränderung des Molekularzustandes (Polymerisation), durch verschiedene Kristallisationsgeschwindigkeit.

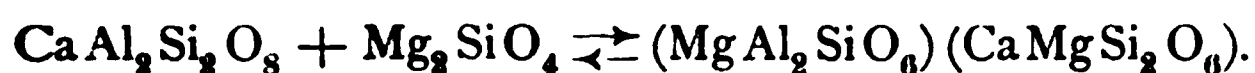
Die direkte Beobachtung der Löslichkeit wäre sehr wichtig, sie ist jedoch schwer durchführbar, weil die Bestimmung der zur Lösung eines bestimmten Minerals nötigen Menge schwer ist und die Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen stark wechselt, geringe Versuchsfehler können das Resultat stark beeinträchtigen. Man kann daher nur vergleichsweise bei einer bestimmten Temperatur in einem und demselben Silikat z. B. verschiedene Mengen anderer zu lösen versuchen, oder aus den Lösungsgeschwindigkeiten Schlüsse ziehen.

Aus sehr approximativen Versuchen schließe ich, daß Pyroxen, Olivin, Hornblende, Magnetit, also die Ca-, Fe-, Mg-reichen Silikate, ein starkes Lösungsmittel für Feldspate, Korund, Quarz darstellen.

Über den Einfluß der Temperatur auf die Schmelzlöslichkeit lassen sich keine genauen Daten angeben, sicher ist, daß in der Nähe des Schmelzpunktes des Lösungsmittels in diesen Fällen die Löslichkeit eine geringe ist und mit der Temperatur stark wächst. Bei genügend hoher Temperatur sind alle diese Verbindungen löslich. Insofern hat nun der Schmelzpunkt einen gewissen Einfluß, als vom Schmelzpunkte aus die Löslichkeit rapid wächst. Die Versuche ergaben immerhin, daß basische Mineralien mehr als stärkere Lösungsmittel zu gelten haben; sie lösen die sauren unter sonst gleichen Verhältnissen leichter. Wenn wir zwei Mineralien von annähernd gleichem Schmelzpunkte haben, z. B. Labrador und Augit, so wird bei einer bestimmten Temperatur letzterer größere Mengen von festem Labrador lösen als umgekehrt. Die stark lösenden Bestandteile sind die, die zumeist bei der Abkühlung zuerst sich ausscheiden, das Lösungsmittel scheidet sich hier zuerst ab.

Beobachtungen beim Zusammenschmelzen von Silikaten.

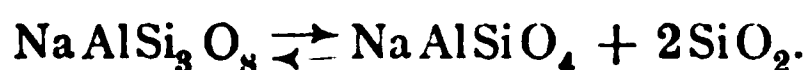
Schmilzt man Silikate zusammen, so können sich dieselben Verbindungen bilden und auskristallisieren, oder es können sich durch doppelte Umwandlung neue bilden, oder es kristallisiert nur die eine oder die andere Verbindung, die andere erstarrt glasig; abgesehen davon, können auch unter Umständen polymorphe Verbindungen entstehen. Bei Versuchen von J. LENARČIČ¹ ergab sich in mehreren Fällen Neubildung von anderen Verbindungen. Ähnliches beobachtete ich sehr häufig. MICHAELA VUČNIK² erhielt bei Zusammenschmelzen Magnetit und Anorthit außer letzterem Kalkspinell und Glas, aber keinen Leucit. Es bilden sich also häufig aus zwei Komponenten im Schmelzfluß drei oder vier. Der Fall ist ein sehr häufiger.³ So bildet sich aus Anorthit und Olivin ein Augit:



Die Reaktion ist reversibel, der Augit kann sich in jene Komponenten umwandeln. Ebenso können Augit und jene Komponenten Spinell und Diopsid bilden:



Albit kann sich in Nephelin und Quarz umsetzen, aber auch der umgekehrte Prozeß ist denkbar:



Leucit wandelt sich in Orthoklas und Kali-Nephelin um oder das umgekehrte tritt ein:



Bei hoher Temperatur ist Leucit stabiler als Orthoklas. Dann bilden sich häufig Mischkristalle, z. B. kann Korund mit Diopsid Tonerdeaugit erzeugen, Magnetit entzieht einer anderen Verbindung MgO und bildet Spinell. Ferner können wir auch Spaltungen; infolge der Dissoziation entsteht aus Hornblende Magnetit und Olivin⁴ oder Augit. Die Erscheinung, daß aus demselben Magma bald dieses, bald jenes Mineral ausscheiden kann, ist auch in der Natur beobachtet und haben namentlich JUSTUS ROTH,⁵ F. ZIRKEL, P. IDDINGS u. a., solche Fälle erwähnt.

Die Umwandlung in polymorphe Verbindungen wurde bereits erwähnt; inwieweit der Umwandlungspunkt bei obigen Reaktionen durch Druck verschiebbar ist, ist nicht bekannt, doch wissen wir aus Beobachtungen, daß sich bei höherem Druck leichter Orthoklas, bei niederem leichter Leucit bildet; Hornblende⁶ bildet sich bei höherem Druck, bei niederem der Augit; so scheint die Rückbildung von Hornblende aus Olivin bei höherem Druck zu erfolgen.⁷

Stabilität der Silikate bei hoher Temperatur.

Es ist wichtig, zu wissen, welche Silikate bei hohen Temperaturen stabiler sind. Die vielen Beobachtungen zeigen, daß dies insbesondere Olivin, Augit, Spinell, Melilith, Labrador, Anorthit, Leucit sind, hierzu kommt noch der Magnetit. Von Orthoklas, Albit, Quarz, Glimmer, Granat wissen wir, daß sie bei hoher Temperatur instabil sind; diese sind bei niedriger Temperatur stabil.

¹ Centralblatt f. Min. 1903 — ² ibid. 1904, 297. — ³ Dabei kann ein Zerfall in Komponenten auftreten (bei Granat), in anderen Fällen tritt dies nicht ein; vergl. W. MEYERHOFFER, Z. f. Krist. 1904, 39. — ⁴ F. LOEWINSON-LESSING, l. c., p. 360. — ⁵ Z. d. deutsch. geol. Gesellsch. 53, 1891. — ⁶ F. BECKE, G. Tschermaks min.-petr. Mitt. 16, 1897, 327. — ⁷ Derselbe, ebenda V, 147, 1882.

Einige bei hoher Temperatur gebildete Mineralien werden als metastabil bezeichnet; zu diesen würden Spinell, Korund gehören, die sich meist bei rascher Abkühlung bilden und bei Versuchen im viskosen Zustand sich umwandeln. Spinellbildung geht zumeist auf Kosten des Augits vor sich.

Die Ursache, warum aus Augitschmelzen sich immer wieder Augit, aus Olivin sich wieder Olivin ausscheidet, was auch bei Gemengen dieser Silikate mit anderen der Fall ist, dürfte entweder in der Affinität der SiO_2 zu CaO , MgO liegen, oder auch mit dem Kristallisationsvermögen zusammenhängen; die Affinität hängt ja wieder mit den Löslichkeitsverhältnissen zusammen. Es dürfte aber auch auf eine geringere Dissoziation der basischen Silikatschmelzen gegenüber den mehr sauren hingewiesen werden (nach C. BARUS und J. IDDINGS), bei stärkerer Dissoziation können sich neue Verbindungen bilden.¹

Kieselsäure zeigt auch in Lösungen vielfach eine Ausnahmestellung, so bemerkt F. KOHLRAUSCH² bezüglich des Leitvermögens ihrer Salze, daß man es nicht als Elektrolyten zu tun hat, welche aus der Reihe der gewöhnlichen Salze wesentlich heraustreten. Na_2SiO_3 ist in verdünnter Lösung wahrscheinlich in NaO und Kieselsäure bzw. Polysilikat hydrolytisch dissoziiert.

Aus den Untersuchungen von C. BARUS und J. IDDINGS läßt sich schließen, daß die Ca- und Mg-haltigen Silikate weniger dissoziiert sind als die K-haltigen, welche Rolle das Aluminium spielt, läßt sich nicht sagen, um so mehr als das untersuchte basische Magma sehr eisenreich war. Es läßt sich also der direkte Zusammenhang zwischen Stabilität und Dissoziation nicht finden. Man könnte vermuten, daß die wenig dissoziierten Moleküle von Mg_2SiO_4 , MgSiO_3 , MgAl_2O_4 sehr stabil sein werden, wie es die Erfahrung bestätigt, sie sind auch schwer löslich in Silikatgemengen. Die weniger stabilen Na-Al-Silikate sind, soweit man aus der geringen Zahl von Untersuchungen schließen kann, mehr dissoziiert. Die einfachen Verbindungen scheiden sich vor den komplexeren aus. Aluminium hat nach R. ABEGG und G. BODLÄNDER³ ausgeprägte Neigung zur Komplexbildung, sie betonen die Abneigung des Aluminiums gegen die Ionenbildung. Es liegen aber bezüglich der Kieselsäure gar keine Daten vor, um die Elektroaffinität zu beurteilen. Die Tendenz zur Komplexbildung steigt nach den genannten Autoren mit abnehmender Elektroaffinität. Die Alkalimetalle zwingen den Anionen aus der von schwächster Ionisierungstendenz die Ladungen auf und bewirken, daß Alkalisalze leicht löslich sind. Die Tendenz zur Komplexbildung steigt mit abnehmender Elektroaffinität.

Komplexere Verbindungen sind nach R. ABEGG und G. BODLÄNDER solche, in denen einer der ionogenen Bestandteile eine Molekularverbindung aus einem einzelnen existenzfähigen Ion (Einzelion) mit einem elektrischen neutralen Molekül darstellt.

Bei der Neuheit der Anwendung dieser Ausführungen auf die Silikate müssen wir uns vorläufig nur mit Andeutungen begnügen, da ja bezüglich der Silikate, deren Studium in thermochemischer und elektrochemischer Hinsicht (vergl. auch J. L. VOGT im Nachtrage) ganz vernachlässigt ist, keine Daten vorliegen, Messungen von Bindungswärmen liegen keine vor. Aber es ist wahrscheinlich, daß das erste Auftreten der einfachen Verbindungen und das späte Auftreten der komplexen Aluminiumsilikate im Magma kein Zufall ist. Bei Apatit dürfte die starke Affinität der Phosphorsäure zu Ca eine Rolle spielen neben der wohl beträchtlichen Kristallisationsgeschwindigkeit. Es würde gerade das Studium der Elektroaffinität für das der Silikatmagmen von größter Wichtigkeit sein. Der Dissoziationsgrad ist bei den verschiedenen ausscheidbaren Verbindungen des Magmas verschieden.

¹ Zeigt sich nicht bei Plagioklasen, denn gerade der Labrador kristallisiert am leichtesten — ² Z. f. phys. Ch. XII, 773, 1893. — ³ Z. f. anorg. Chem. 20, p. 1081, 1099.

Wichtig wäre die Kenntnis der Bildungswärmen, sie würden Aufschluß über die Neigung der Bestandteile zur Bildung komplexer Verbindungen.

Reihenfolge der Stabilität der Silikate in Schmelzen. Bei den ersten Temperaturen des Magmas (wie wir sehen werden scheidet sich über 600° nichts aus) sind stabil:

Eisenglanz, Spinell, Magnetit, dann reihen sich an: Olivin, ferner die Metakate, Augit, Anorthit, Labrador, Leucit,¹ am geringsten ist die Stabilität von Orthoklas, Quarz; Glimmer und Hornblende sind bei Temperaturen über 600° nicht stabil, deren Moleküle scheinen komplexe. Mit Ausnahme des Quarzes die wenigen komplexen Moleküle die bei hoher Temperatur stabilen, nur komplexe Leucit ist bei hoher Temperatur stabil.

Einfluß des Kristallisationsvermögens.

Vergleicht man die Reihenfolge der Stabilität mit dem Kristallisationsvermögen, findet man im allgemeinen, daß die Substanzen mit großem Kristallisationsvermögen Eisenglanz, Magnetit, Spinell, Olivin und Augit sich zuerst bilden; viel geringer ist das der Plagioklase; bei Orthoklas, Quarz ist dasselbe ohne Zugabe anderer schmelzpunktermäßigender Körper gleich null. Es bilden sich also zuerst die Körper mit großem Kristallisationsvermögen, die mit kleinem, letztere sind also die in Bezug auf Bildungsgeschwindigkeit stabileren.

Die Beobachtung der Erstarrungs- und Schmelzvorgänge und das Mikroskop.

Das Kristallisationsmikroskop für hohe Temperaturen. — Die Beobachtung abgekühlter Schmelzen sowohl natürlicher wie künstlicher genügt nicht, Irrtümer bezüglich der Ausscheidungsfolge sind möglich und die Temperaturen der Ausscheidung einzelner Kristallarten sind nicht gut bestimmbar. Um diesem Mangel abzuhelfen, habe ich ein Kristallisationsmikroskop für hohe Temperaturen konstruiert, welches die direkte Beobachtung der Schmelzvorgänge unter gleichzeitiger Temperaturmessung gestattet.²

Die Hauptschwierigkeit bildete der Erhitzungsapparat, der nur durch den elektrischen Strom heizbar sein durfte, um konstante und leicht regulierbare Temperatur zu erhalten und der die anderen Mikroskopteile nicht stark erhitzt. Er besteht aus einem kleinen Widerstandsofen mit zirka

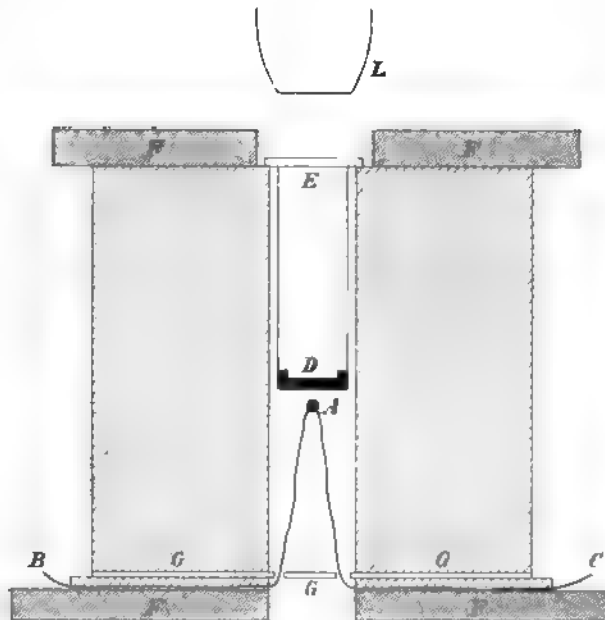


Fig. 38.

¹ Nach G. TSCHERMAK ist die Orthokieselsäure stabiler als die Metokieselsäure. Sitz.-Ber. Wiener Akad. 1903, Aprilheft. — ² Sitz.-Ber. Wiener Akad. 1904, Bd. 113, 495.

15 mm Öffnung. Er ist mit dem Tisch des Mikroskops drehbar, Asbest schützen die Mikroskopteile, er wird oben und unten durch Quarzplatten *L* durch Glimmerplatten *G* geschlossen. Der Ofen wird von der Firma W. C. He in Hanau in zwei Größen ausgeführt, nämlich in der Höhe von 50 und 80 mm. Ersterer gibt eine Temperatur bis 1230° , letzterer bis 1380° . Wenn einen passenden Widerstand kann sehr langsame Abkühlung erzielt werden (Fig. 38.)

Da die gewöhnlichen Mikroskope, sowie auch das O. LEHMANNsche zu geringen Abstand zwischen Objektiv und Tisch besitzen, um zu ges einen elektrischen Ofen einzuschieben, so habe ich durch die Firma C. Re in Wien ein eigenes Mikroskop konstruieren lassen, bei dem die Abkühlung sehr gute ist. Der Ofen wird vom Metalltisch durch eine dicke Platte von Aschiefer *F* isoliert. Der horizontale Abstand des Ofens vom Stativ ist genau um letzteres nicht übermäßig zu erhitzen. Die Messung der Kriställchen durch ein Mikrometerokular. (Vergl. Fig. 40.)

Die Temperaturmessung erfolgt durch ein Thermoelement, welches unmittelbar unter dem Quarzschälchen *D* angebracht ist, in welchem der Versuch ausgeführt wird. Die Abkühlung des Objektivs erfolgt dadurch, daß wie bei dem O. LEHMANNschen Mikroskop die Linse in einer Metallspirale sich befindet, durch welche Wasser, das durch eine Kältemischung geflossen, geleitet wird, so daß man die Linse bis 5 mm an den Ofen heranbringen kann. Der Objektträger, der aus geschmolzenem Quarz, kann an jeder Stelle des Ofens festgestellt werden.

Das wichtigste Resultat der mikroskopischen Untersuchungsmethode ist, daß man die Temperaturen der Ausscheidung messen kann, die Reihenfolge und die Art der Ausscheidungen erkennen kann,¹ man kann auch das Wachstum der Kristalle verfolgen und die Kristallisationsgeschwindigkeit messen. Durch die direkte Beobachtung der Kristallisationsvorgänge und entsprechende Temperaturmessung konnte auch nachgewiesen werden, daß der Einfluß der Schmelzpunkte auf die Ausscheidungsfolge nicht in Betracht kommt.

Temperatur der Mineralausscheidung. — Die basischen Gesteine erweichen zwischen $1000-1150^{\circ}$, saure bei $1200-1300^{\circ}$.

Über die Temperatur der Mineralbildung waren noch vor kurzer Zeit die Angaben sehr unsichere, wenn man Angaben von F. FOUQUÉ u. a. mit denen von J. MOROZEWICZ² vergleicht, bei ersteren wurden Temperaturen von 1500° genannt, während letzterer zum Teil Ausscheidungstemperaturen von 700° angibt.³ Erst durch Vervollkommnung der Pyrometrie konnten bestimmte Grenzen ausfindig gemacht werden; insbesondere durch die direkte Beobachtung der Ausscheidung von Mineralien aus Schmelzen unter dem Mikroskop, als ich die Temperatur der Mineralbildung beobachtete ich bisher 1200° , diese Temperatur ist eine selten hohe, meistens beginnt Ausscheidung von Mineralien aus Schmelzen bei 1160° , wie aus über 20 verschiedenen Beobachtungen an verschiedenen Schmelzen hervorgeht. Die unterste Grenze, die ich bisher beobachtete, war auch nur ein extremer Fall, da selten unter 980° noch Ausscheidungen bilden, sonach bilden sich Mineralien höchstens zwischen $930-1200^{\circ}$, zuweilen aber zwischen $1000-1200^{\circ}$. Es ist aber immerhin möglich, daß bei weiteren Beobachtungen diese Grenzen noch etwas weiter verschoben werden, aber nicht viel.

Anders verhält es sich bei Schmelzen mit Zusätzen von Wolframsäure, Fluoriden, Chloriden, hier wird die untere Grenze wohl bis 800° verschoben werden können, aber das sind schon die alleräußerst niedrigen Temperaturen.

¹ Auch bei Legierungen u. dergl. dürfte sich die Methode empfehlen. — ² Mitt. 18, 1899. — ³ Also bei Dunkelrotgluttemperatur.

Wenn man die Ausscheidungstemperaturen, d. h. die obere Grenze der mit den Schmelzpunkten vergleicht, so ergibt sich, daß in Bezug auf Schmelzpunkte der betreffenden Gemenge die Ausscheidungen immer in unterkühltem Zustande stattfinden, und daß die erste Ausscheidung 20—50° unter dem Schmelzpunkte, die letzten bei 250° unter demselben sich bilden. Durch Rühren, solange dies bei der Viskosität der Schmelze möglich ist (auch Stoßen ist zweckmäßig), kann die Unterkühlung etwas aufgehoben werden, wohl auch durch Impfen.

Der Einfluß des Rührens, Knetens oder von Bewegungen überhaupt der Schmelze, ist oft ein großer namentlich für die Ausscheidungsfolge.

In der Natur werden auch die Bewegungen, z. B. in einem Lavastrom, sowie Gasentwicklung dem Rühren vergleichbar sein, daher die Unterkühlung geringer ist; die Ausscheidung erfolgt bei etwas höherer Temperatur.

An Impfkristallen fehlt es bei natürlichen Vorgängen nicht, die Quarze, Glimmer, Feldspate erster Generation dienen als solche. Bei der in rascher erstarrten natürlichen Schmelzen beobachteten Fluidalstruktur dürfte die Ursache manchmal in Kristallen erster Generation zu suchen sein, welche als Impfmittel wirken.

Die Ausscheidungsfolge der Mineralien in Gesteinen und künstlichen Silikatschmelzen.

H. ROSENBUSCH¹ kam durch Betrachtung der Mikrostruktur der Gesteine zu der Regel, nach welcher zuerst die Oxyde, Sulfide, dann die Phosphate, Silikate, dann die Orthosilikate, Metasilikate, hierauf die Feldspate und schließlich der Quarz folgen. Nach demselben sollen die Ausscheidungen nach abnehmender Basizität erfolgen, und die relativen Mengen der im Silikatmagma vorhandenen Verbindungen insofern bedingend auf die Reihenfolge wirken, daß diejenigen in geringeren Mengen vorhandenen früher auskristallisieren.

H. ROSENBUSCHS Regel ist allerdings nur mit Ausnahmen richtig, und zwar sowohl für Tiefen- als für Ergußgesteine; aber sie wird auch durch meine Versuche zum größeren Teil bestätigt. Wir wissen allerdings, daß in manchen Fällen die Ausscheidungsfolge wechseln kann, namentlich zwischen Augit und Plagioklas. Auch H. ROSENBUSCHS Regel im allgemeinen den Tatsachen entspricht, so ist die Begründung jener Regel durch H. ROSENBUSCH und andere falsch, nämlich, daß die in kleinen Mengen vorhandenen Verbindungen zuerst sich ausscheiden; nach den Lösungsgesetzen² kann auch oft das Gegenteil stattfinden.

LAGORIO begründete eine Ausscheidungsfolge hauptsächlich mit der chemischen Affinität und dem Massenwirkungsgesetz. Je schwerer eine Verbindung eine Lösung bildet, desto schwerer scheidet sie sich aus.

J. VOGT hat sich mit der Ausscheidungsfolge in den Schlacken befaßt und namentlich den Einfluß des Aziditätsgrades, also des Verhältnisses der Säuren zu den Basen berücksichtigt; den physikalischen Verhältnissen weist er nur eine sekundäre Rolle zu, in seiner letzten Arbeit (s. Nachtrag), kommt dieser Forscher dem Resultate, daß der eutektische Punkt resp. die eutektische Mischung mit dem Aziditätsgrade im Zusammenhange steht, ferner betont er auch den Einfluß der Schmelzpunkte.

Andere Arbeiten zeigten aber den großen Einfluß der Temperatur und der Geschwindigkeit der Abkühlung, wie z. B. die von J. MOROZEWICZ und meine eigenen. J. MOROZEWICZ³ hat zahlreiche Versuche mit künstlichen Schmelzen durchgeführt und u. a. auch die Ausscheidungsfolge studiert, die Möglichkeit der Bildung von Korund, Spinell, mit denen er sich besonders beschäftigte, hängt

¹ El. d. Gesteinslehre, p. 40. — ² J. L. VOGT, l. c., p. 101; C. DOELTER, Centralblatt für Mineralogie, 1902, 545. — ³ G. TSCHERMAKS Mineral-petr. Mitt. XVIII, 1899.

natürlich von der chemischen Zusammensetzung ab, im allgemeinen kommt **aber zu dem richtigen Resultate**, daß die Ausscheidungsfolge von vielen Faktoren abhängig ist.

Für die Ausscheidungsfolge stellt F. LOEWINSON-LESSING¹ drei Thesen auf:
 1. Die Kieselsäure verteilt sich in dem noch **flüssigen Magma** unter die Basen entsprechend ihrer Affinität zu derselben. 2. Die **Ausscheidungsfolge** wird durch das Prinzip der größten Arbeit durch die Kristallisationsfähigkeit und Löslichkeit bedingt. 3. In den Grenzen jeder dieser Gruppen wird die Reihenfolge der Kristallisation durch das spezifische Gewicht bedingt.

Wie in den Arbeiten G. F. BECKERS und A. HARKERS (Geol. Mag. 1893, 50) bezüglich Differentiation, taucht auch hier immer wieder die Anerkennung des M. BERTHELOT'schen Gesetzes als allgemeinen Naturgesetzes auf, was aber nicht ganz richtig ist² (vergl. p. 145). Dagegen dürfte F. LOEWINSON-LESSING bezüglich der Löslichkeit und der Kristallisationsfähigkeit im Rechte sein.

Da die Löslichkeit der Mineralien, eines im anderen als Lösungsmittel gedacht, für die Ausscheidungsfolge bestimmend ist, so wäre es naheliegend, durch Bestimmung der eutektischen Punkte die Ausscheidungsfolge zu bestimmen.

Ich habe bereits früher (1901), die Schmelzpunkte der Gemenge in einigen Fällen zu bestimmen versucht. Aber es mußten vor allem die Schmelzpunkte der Mineralien bestimmt werden, und das war genau erst möglich, als in elektrischen Öfen mit konstanter Temperatur gearbeitet werden konnte. Ich habe bald die Bestimmung der Schmelzpunkte von Gemengen³ und der eutektischen Punkte mit meinen Schülerinnen MICHAELA VUČNIK und BERTA VUKITS vorgenommen. Inzwischen hat auch J. L. VOGT angezeigt, daß der eutektische Punkt für die Ausscheidungsfolge maßgebend sei, und stützt sich dabei auf nicht veröffentlichte Messungen (cfr. Nachtrag). Nach meinen Versuchen ist aber die Schmelzpunktserniedrigung von Mineralgemengen nur einseitig und nur bei Gläsern ein der Theorie entsprechende. Der eutektische Punkt hat nicht die große Bedeutung, die ihm W. MEYERHOFFER und mehr noch J. L. VOGT⁴ zusprechen, da die einfache Theorie nur für einzelne Fälle gilt, sie ist aber nicht allgemein verwendbar, wegen der Bildung neuer Verbindungen durch chemische Reaktion in der dissoziierten Schmelze und, wie auch W. MEYERHOFFER zuläßt, wegen der Ausscheidung im unterkühlten Zustande, auch wegen der großen Konzentration der Lösungen und vielleicht wegen der noch ungenügend aufgeklärten, nur einseitigen Schmelzpunktserniedrigung.

Zusammenhang der Ausscheidungsfolge mit den Schmelzpunkten.

Frühere Forscher nahmen als feststehend an, daß die Kristallisationsfolge der Mineralien in natürlichen und künstlichen Schmelzflüssen von den Schmelzpunkten derart abhängig sei, daß das am schwersten schmelzbare Mineral zuerst auskristallisieren müsse. Bereits R. BUNSEN hat aber darauf hingewiesen, daß die Reihenfolge der Ausscheidung nicht mit dem Schmelzpunkte zusammenhänge.

Trotzdem wurde aber zumeist an jenem Satze festgehalten, daß der Schmelzpunkt bei der Erstarrungsfolge maßgebend sei und wurde dieser Satz u. a. von F. FOUQUÉ⁵ und MICHEL-LÉVY verfochten, wogegen F. ZIRKEL⁶ die Erstarrungsfolge in gar keine Verbindung mit den Schmelzpunkten bringt. Tatsache ist, daß die zuerst ausgeschiedenen Mineralien in Gesteinen, Korund, Spinell, Olivin wirklich auch die schwerst schmelzbaren sind und daß dies dazu verleitet hat, jenen Satz aufzustellen, den man dann auch theoretisch zu begründen versuchte.

Ich⁷ habe selbst 1890 darauf hingewiesen, daß die Silikatschmelzen Lösungen darstellen, immerhin habe ich aber die erwähnte Tatsache bei Olivin, Leucit

¹ l. c., p. 353. — ² Vergl. W. OSTWALD, Lehrb. d. allgem. Chem. II (2), p. 98. — W. NERNST, IV. Aufl., p. 667. — ³ Anz. d. K. Akad. Wien, 17. Dez. 1903. — ⁴ Die Silikatschmelzlösungen. Christiania 1903. — ⁵ Synthèse des minéraux et roches. Paris 1882, p. 51. — ⁶ Petrographie. Leipzig 1893, I, p. 728. — ⁷ Chemische Mineralogie, p. 214.

orgehoben. F. BECKE¹ hebt hervor, daß bei isomorphen Mischkristallen der Erstarrungsgesteine die älteren Kristallteile der schwerer schmelzbaren Komponente angehören, wogegen R. BRAUNS² jeden Zusammenhang der Löslichkeit mit dem Schmelzpunkt leugnet. Ich habe 1901³ den Satz aufgestellt, daß die schwer schmelzbaren Silikate auch die schwer löslichen sind und habe dies teilweise durch Versuche bewiesen.

J. L. VOGT gelangt 1903 zu ähnlichem Resultat, wenn er sagt, daß der eutektische Punkt von den Schmelzpunkten abhängt und diese bestimmend seien für die Ausscheidungsfolge; letzteres ist aber auch nur teilweise richtig und die Schmelzpunkte haben wegen der Unterkühlung kaum einen direkten Einfluß.

Englische Forscher legen auch heute noch den Schmelzpunkten für die Ausscheidungsfolge großen Wert bei. W. SOLLAS⁴ glaubt auch die Erstarrungsfolge der gesteinsbildenden Mineralien mit der Reihenfolge ihrer Schmelzpunkte in Zusammenhang bringen zu müssen; das Nichtübereinstimmen der beiden ist wie bei Quarz der Anwesenheit von Wasser zuzuschreiben.

Ein direkter Einfluß der Schmelzpunkte auf die Erstarrungsfolge ist nur bei isomorphen Mischungen zu erweisen (nach den Ausführungen von H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM⁵ über die Schmelzpunkte isomorpher Mischkristalle).

Ein anderer Einfluß ist kaum vorhanden, vor allem ist bei den meisten gesteinsbildenden Silikaten der Unterschied der Schmelzpunkte, wenn wir von Olivin (Schmelzpunkt 1280—1400°) absehen, kein großer, sie schmelzen zwischen 1150—1250°. Nach meinen Beobachtungen unter dem Mikroskop erstarren die Mineralien aber immer unter 1190° in Temperaturintervallen zwischen 930° bis 1100°, also alle unter dem Schmelzpunkte, meist sogar beträchtlich darunter. Es ist also mehr ein Zusammentreffen zweier übereinstimmender Eigenschaften, der schwerer Schmelzbarkeit und kleinerer Löslichkeit, welche es verursacht, daß die schwer schmelzbaren Mineralien sich zuerst ausscheiden.⁶ Da die Löslichkeitskurven am Schmelzpunkt endigen, existiert zwischen beiden Eigenschaften ein Zusammenhang. (Quarz darf bei der Erklärung nicht herangezogen werden, da er nur in Gesteinen sich bildet, die Wasserdampf und Mineralisatoren aufweisen.)

Bezüglich der isomorphen Verbindungen können wir jedoch einen direkten Einfluß der Schmelzpunkte feststellen; so zeigen die Versuche, daß der schwer schmelzbare Spinell sich vor Magnetit ausscheidet, der Labradorit vor Oligoklas, der eisenarme Olivin vor dem eisenreichen; dies wurde auch durch die Beobachtung an Gesteinen bestätigt. Der schwer schmelzbare rhombische Augit MgSiO_3 scheidet sich vor dem ähnlich zusammengesetzten monoklinen Augit aus, der leichter schmelzbar ist; die Regel scheint sich also nicht nur für streng isomorphe sondern auch für symmorphie (vergl. p. 87) zu bestätigen.

Von den Plagioklasen ist entschieden der bei hoher Temperatur stabilste der Labradorit, das zeigen die Versuche von F. FOUQUÉ und MICHEL-LEVY, von J. V. R. und M. VUČNIK.

Die Schmelzpunkte von Silikatgemengen.

Schmilzt man Silikate, welche innig gemengt sind, so verhalten sich diese nicht wie Legierungen oder wie die von F. RAOULT studierten Salze; es findet in der Regel meist keine Schmelzpunktserniedrigung der niedriger schmelzbaren Komponente statt, sondern nur der höher schmelzbaren. Bei solchen Mischungen, welche die schwerere Komponente enthalten, die auf die zweite stark lösend einwirkt, ist dann der Erweichungspunkt in der Nähe der ersteren gelegen, der Gleichgewichts-

¹ G. TSCHERMAKs Min.-petr. Mitt., Bd. 17, 1898. — ² Ebend., Bd. 17, 485. — ³ Ebend., Bd. 21, 1901, 330. — ⁴ Geol. Magaz. 1900, IV, 7, 295. — ⁵ Vgl. Kap. V.: Isomorphe Mischlingskristalle. Z. f. phys. Ch. XXX. — ⁶ Wie ich 1902 im Centralblatt f. Min. p. 549 aufmerksam machte, und die meisten schwer schmelzbaren Mineralien auch sehr hart, z. B. Korund, Olivin, Spinell, Quarz.

punkt, bei dem die zweite Komponente vollständig in Lösung übergegangen ist, aber weit höher.

Selbstverständlich handelt es sich nur um Intervalle in dem Schmelzpunkt und die Punkte, die wir messen, sind keine genauen; so viel läßt sich aber mit Sicherheit behaupten, daß eine merkliche Erniedrigung unter den Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden Komponente nicht wahrnehmbar ist. In manchen Fällen liegt der Erweichungspunkt weit höher als der Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden Komponente, er ist oft das arithmetische Mittel der beiden Schmelzpunkte; die angegebene Gleichgewichtstemperatur liegt dann weit höher. Nach ist es für diese Körper nicht richtig, was O. LEHMANN¹ auf Grund seiner Beobachtungen annahm, daß die Anwesenheit eines Zusatzes zu einem beliebigen Körper durch Berührung genüge, um den Schmelzpunkt desselben zu erniedrigen. Direkte Beobachtungen des Schmelzvorganges von Mineralgemengen mit dem Mikroskop zeigten mir, daß hier ein Lösungsvorgang stattfindet und daß das niedriger schmelzende Mineral das höher schmelzende löst; der Prozeß verläuft also nicht wie bei der Berührung von Salz und Schnee, sondern es ist, wie man sich unter dem Mikroskop überzeugen kann, ein sehr langsam verlaufender Lösungsprozeß, der aber erst beginnt, wenn die Schmelztemperatur der niedriger schmelzenden Komponente erreicht ist.

Unter den vielen untersuchten Mineralkombinationen waren nur wenige, von der obigen Regel eine Ausnahme machten und daher dem F. RAOULT'schen Gesetze folgen, nämlich Olivin-Albit und Eläolith-Augit (vergl. unten), obwohl auch hier die Erniedrigung keine große ist.²

Der Einwand, daß diese abweichenden Verhältnisse durch eine unvollständige Mischung resp. durch nicht vollständige Berührung beider Körper verursacht sein könnten, ist nicht stichhaltig, denn ein vollkommen kristallinisches Gestein, ein künstlich dargestelltes Gemenge von kristallisierten Silikaten, in welchem gewiß eine sehr innige Mischung zu beobachten ist, zeigt dasselbe Verhalten wie ein Mineralgemenge.

Manche Gesteine zeigen aber doch eine Schmelzpunktserniedrigung unter den Schmelzpunkt des niedrigst schmelzenden Gemenges, z. B. Laven, und hauptsächlich basische Porphyrite, Diabase, Basalte; es zeigt sich, daß dies zumeist durch die Anwesenheit grösserer oder geringerer Mengen von Glasbasis beruht, auch hier tritt der Gleichgewichtszustand immer bei höherer Temperatur, als der niedrigst schmelzenden Komponente ein; mit dem Mikroskop beobachtet man in einem Limburgit von Sasbach einzelne Labradoritkristalle, die erst bei ihrem Schmelzpunkte von zirka 1210° schmolzen, während die halbglasige Gesteinsmasse schon weit unter 1100° geschmolzen war.

Wenn man Mischungen zweier Silikate in verschiedenen Proportionen stellt, und die Erweichungspunkte bestimmt, so liegen diese nahezu auf einer geraden Linie, wie die unten angegebenen Fälle zeigen. Nur wenn die eine Komponente die Eigenschaft besitzt, die andere leicht zu lösen, ist dies anders; dann verläuft die Kurve anfangs horizontal. Es zeigt sich also eine gewisse Analogie bei Zusammenschmelzen von Silikaten mit isomorphen Kristallen, obgleich selbstverständlich so verschieden konstituierte Silikate wie Labrador-Olivin, Augit-Labrador, Leucit-Augit unmöglich isomorph sein können. Wenn man aber die Kurven der Schmelzpunkte kristallisierter Silikate miteinander vergleicht, so erhält man in den meisten Fällen eine Kurve, wie sie H. W. HUIS-ROOZEBOOM für isomorphe Mischungen Typus I angibt. Der Typus V, den man annehmen sollte, daß er der häufigste sei, kommt dagegen selten vor.³

¹ Molekularphysik Bd. I. — ² C. DOELTER, Die Silikatschmelzen. Wiener Akad. Sitzber. 1904, CXIII, Februarheft. — ³ Z. f. phys. Chem. XXX, 1899 und Z. f. phys. Chem. IX, 655.

Ähnliches scheint L. VIGNON bei organischen Substanzen gefunden zu haben, die Resultate sind aber von A. MIOLATI¹ berichtigt worden. Bezüglich der Schmelzpunkterniedrigung meint A. MIOLATI,² daß die Lage des eutektischen Punktes hauptsächlich von der Differenz zwischen den beiden Schmelzpunkten der Komponenten und von deren Schmelzwärme abhängt. Sind die Schmelzpunkte der Bestandteile ungefähr gleich, so liegt das Minimum ungefähr in der Mitte, sind sie sehr ungleich, so rückt das Minimum nahe an den Schmelzpunkt des niedriger schmelzenden Bestandteiles heran. Die Kurven weichen nicht nur, aber doch recht merklich von den Geraden ab und zeigen, daß die Erniedrigung des Gefrierpunkts zwar annähert aber nicht genau der gelösten Molekülzahl proportional ist. Diese Resultate lassen sich aber auf kristallisierte Silikate nicht unbedingt anwenden. Es ist aber immerhin denkbar, daß eine sehr kleine Schmelzpunkterniedrigung unter den Schmelzpunkten der niedrigst schmelzenden Komponente vorhanden ist, die aber so gering ist, daß sie der Beobachtung entgeht. (Fig. 39.) Dies würde mit der Theorie stimmen.

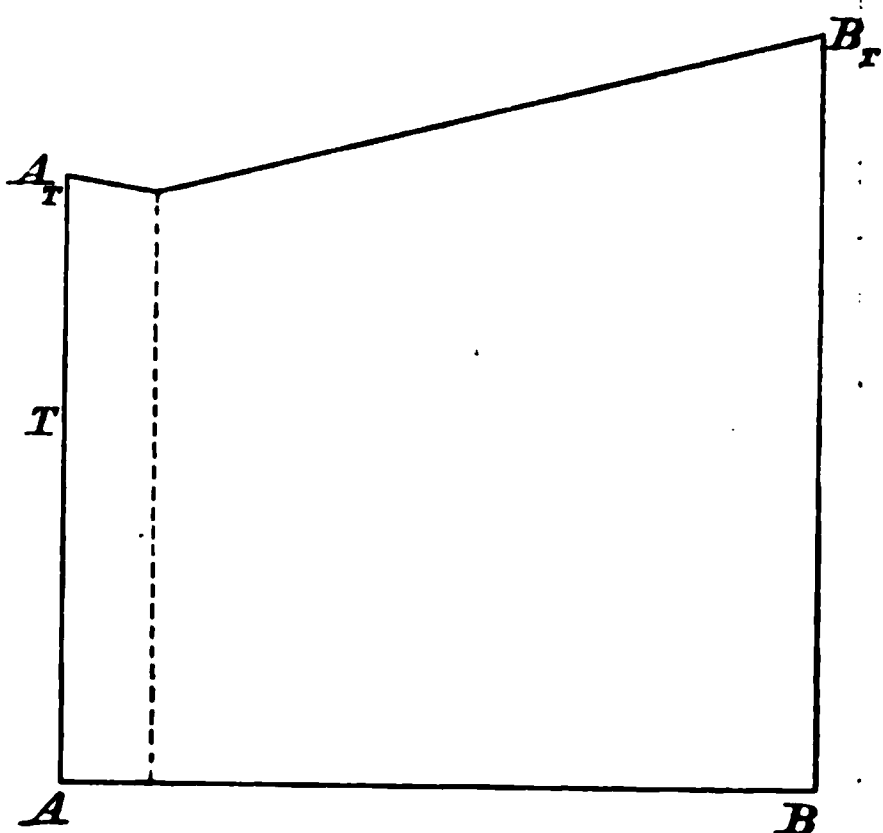


Fig. 39.

Die Erstarrungspunkte von Silikatgläsern.

Ganz anders wie die Mineralgemenge verhalten sich die Gemenge amorpher Silikate, d. h. die Gläser derselben. Schmilzt man zwei kristallisierte Silikate bis zu vollkommen verflüssigt sind und mischt die Flüssigkeiten, so erhält man eine gegenseitige Lösung, welche bei rascher Erstarrung kein Auskristallisieren der beiden Komponenten, also keine Trennung von Lösung und Lösungsmittel gibt, wir erhalten dann eine feste amorphe Lösung des einen Silikats im andern. Wir kommen zu demselben Resultate, wenn wir eine Mischung der Bestandteile, der chemischen Zusammensetzung des Silikatgemenges entsprechend, zusammenschmelzen. Die Schmelzpunkte dieser festen Lösung liegen nun zumeist unter dem der ursprünglichen Komponenten, d. h. der zusammengeschmolzenen kristallisierten Silikate. Man muß also die Gemenge kristallisierter Phasen von jenen amorpher unterscheiden. Ferner muß beachtet werden, daß die Erstarrungspunkte der Silikate wegen der Unterkühlung tief unter den Schmelzpunkten liegen.

Abhängigkeit der Ausscheidungsfolge von der chemischen Zusammensetzung.

Der ältere Standpunkt, daß die Ausscheidungsfolge von den Schmelzpunkten abhängt, kann nicht mehr aufrecht erhalten werden, nicht nur aus theoretischen Gründen, sondern weil die Ausscheidung der Kristalle in Schmelzen, wie meine direkten Messungen ergaben, weit unter den Schmelzpunkten erfolgt. Von Wichtigkeit sind daher andere Faktoren, unter welchen wir die Löslichkeit einzelner Verbindungen im jeweiligen Magmarest hervorzuheben haben. Es wird also die Ausscheidungsfolge auch von der chemischen Zusammensetzung abhängig sein.

A. LAGORIO³ macht auf die Wichtigkeit der Übersättigung aufmerksam. Nach J. MOROZEWICZ⁴ muß die Kristallisationsfolge der Mineralien in ver-

¹ Z. f. phys. Chem. IX, 649, 1892. — ² Z. f. phys. Chem. IX, 655. — ³ Min.-petr. litt. 1887. 8. — ⁴ l. c., p. 229—230.

schiedenen Magmen verschieden sein, dieses Moment der Substanzmenge einem zweiten kombiniert, mit der Fähigkeit der Schmelzen, übersättigte Lösungen zu bilden; je leichter die Verbindung eine übersättigte Lösung bildet, je



Fig. 40
Kristallisationsmikroskop für hohe Temperaturen.

sie im Magma löslich ist, schneller scheidet sie sich aus. Auch die Temperatur übt großen Einfluß aus, z. B. auf die Magnetitbildung, dies wird meine Versuche bestätigen.

J. L. Voigt¹ glaubt, daß der eutektische Punkt maßgebend sei, dies stimmt aber nicht mit den Beobachtungen an Schmelzen und an natürlichen Gesteinen, welchen Magnetit, Olivin, sich vor den übrigen Bestandteilen ausscheiden. Es ist wohl kein Zufall, daß Verbindungen großer Stabilität, von großem Kristallisationsvermögen und einfacher chemischer Konstitution sich zuerst ausscheiden.

W. MEYERHOFFER² hat den Fall zweier Komponenten untersucht, die miteinander eine doppelte Umsetzung eingehen, weder Doppelsalze noch isomorphe Mischungen bilden, was sich zuerst ausscheidet, hängt von der chemischen Zusammensetzung der Schmelze ab, verglichen mit der des eutektischen Gemisches. MEYERHOFFER trifft aber nicht immer zu; sogar in den einfachsten Fällen nicht. Wir wollen hier den einfachsten Fall betrachten (Fig. 41 und 42.)

Gegenwart von zwei Komponenten.

Wenden wir die Figur W. MEYERHOFFERS an, so wird, wenn die Zusammensetzung der Schmelze links von *E* liegt, zunächst festes *A* erscheinen. Bei weiterer Abkühlung scheidet sich immer mehr *A* aus, bei *E* erstarrt die eutektische Schmelze, hier scheiden sich *A* und *B* gleichzeitig aus. Theoretisch mußte also der Punkt *E* bestimmend sein für die Ausscheidungsfolge, nach J. L. Voigt auch nur die Möglichkeit der Ausscheidung überhaupt. (Fig. 42.)

Die Voraussetzungen, welche einen so einfachen Verlauf gestatten, sind in den meisten Fällen nicht vorhanden. Teilweise finden chemische Umsetzungen statt, die, wie wir bereits sahen, sogar fast die Regel sind, ferner wird eine sehr häufige Unterkühlung beobachtet. Bei Gegenwart von Impfkristallen wird ebenfalls ein Einfluß wahrnehmbar sein. Wäre der Verlauf bei natürlichen Schmelzen so, wie ihn H. L. Voigt schildert, so müßte eine fortwährende Änderung

¹ Die Silikatschmelzlosungen I, 1903 — ² Z. f. Krist. 36, 1902, 593

cheidungsfolge nach dem Mengenverhältnisse zu beobachten sein und nicht konstante, wie sie tatsächlich zutrifft. Unabhängig von der quantitativen nischen Zusammensetzung scheiden sich gewisse einfache Verbindungen immer st ab. Es lässt sich aus den Beobachtungen an Gesteinen, an künstlichen nelzen und bei direkter Untersuchung des Erstarrens unter dem Mikroskop t verkennen, daß mit manchen Ausnahmen zwischen gewissen Verbindungen und B sehr oft dieselbe Reihenfolge auftaucht, und zwar sind es die bei er Temperatur stabilen Verbindungen, welche zumeist einfache Moleküle sind, sich zuerst bilden, Oxyde, Magnesiasilikate, Apatit etc. Die komplexen eküle der Al-Silikate, namentlich Na- und K-Al-Silikate bilden sich später; sind bei hoher Temperatur wenig stabil. Hierbei zeigt sich auch, daß die ig dissoziierten Bestandteile, namentlich die Oxyde, die Magnesiasilikate, sich den mehr dissoziierten sauren Silikaten, den Feldspathen ausscheiden. Das vermögen dürfte vielleicht bei der Ausscheidungsfolge eine Rolle spielen, ptsächlich auch das Kristallisationsvermögen und die K.-G.

Der Einfluss der Unterkühlung. — Bereits W. OSTWALD machte aufksam, daß die Überkaltung von großem Einflusse auf die Ausscheidungsfolge müsse.

W. MEYERHOFFER prüfte den Fall näher, den er als den des labilen

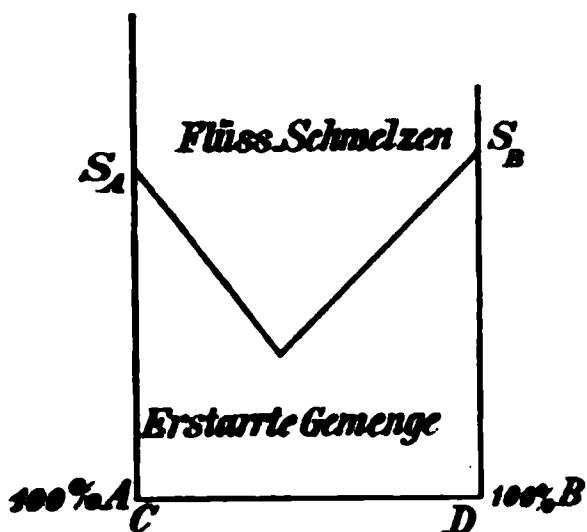


Fig. 41.

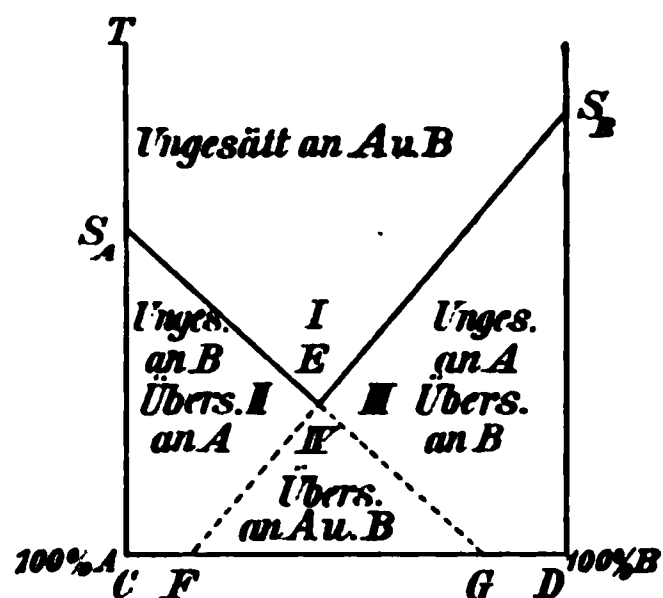


Fig. 42.

ichgewichtes bezeichnet. Durch Verlängerung der Linien $S_A E$ und $S_B E$ erhält n das Gebiet FEG , das der Übersättigung an beiden Körpern A und B . (Fig. 42).

W. MEYERHOFFER glaubt, daß die Mineralogen solche Erscheinungen bereits Händen gehabt haben; es ist dies auch richtig und in Wirklichkeit ist dieser l, der des labilen Gleichgewichtes¹ der häufigere, während der des stabilen zwei Komponenten seltener ist.

Nach meinen Untersuchungen unter dem Mikroskop bei direkter Beachtung der Schmelzerstarrung zeigt sich das Gebiet IV, in welchem sich entweder A oder B zuerst abscheiden kann, sehr groß, und dieses Gebiet erstreckt h bei Labrador-Augit-Schmelzen von der Mischung 90 Labrador 10 Augit bis Augit 40 Labrador, also ist das außerhalb liegende Gebiet ein sehr kleines.

J. L. VOGT erkennt den Wert der Übersättigung nur teilweise an, er stellt sich n Vorgang folgendermaßen vor: »Wenn die für B nötige Übersättigung beträcht h ist, wird zuerst von A vor dem Anfange von B mehr ausgeschieden, als eine rechnung, basiert auf der Zusammensetzung der ursprünglichen Lösung und der sammensetzung der eutektischen Mischung, ergeben sollte.

Wenn B zu kristallisieren beginnt, bekommen wir auf einmal eine beträcht he Menge von diesem Mineral, nämlich die ganze sich in Übersättigung be-

¹ In der Natur wird der Fall des labilen Gleichgewichtes hauptsächlich bei Ganggesteinen treten; er tritt aber auch bei Strömen auf. Bei Diabasen und Ophiten dürfte das stabile ichtgewicht eintreten.

findende Menge von *B*; durch die bei der Auskristallisation der überschüssigen *B*-Menge sich entwickelnde Wärme wird die Lösung während einer kurzen Zeit ungesättigt an *A*, und die Kristallisation von *A* gehemmt.«

Die gleichzeitige Aussonderung von *A* und *B* findet dann statt, wenn die Lösung zurück zu dem eutektischen Punkt gelangt ist, diese wird aber beobachtet.

Bei zwei Komponenten habe ich eine Reihe von Untersuchungen unter dem Mikroskop angestellt, welche zeigen, daß die einfache Theorie nicht ganz der Wirklichkeit stimmt. Es muß Rücksicht genommen werden auf die Reaktionen der dissoziierten Lösung, und nur dort, wo solche nicht stattfinden, wie z. B. Labradorit-Augit, könnte die Theorie Anwendung finden; aber auch hier übt die Abkühlungsgeschwindigkeit, die K.-G. und das K.-V., dann die Bildung von polymorphen Mischkristallen, namentlich aber der Grad der Unterkühlung einen großen Einfluß aus, daß verschiedene Versuche mit derselben Mischung verschiedene Resultate geben, entsprechend dem labilen Gleichgewicht.

Mischung von Labradorit und Augit.

Für diese beiden Mineralien wurden zehn Mischungen untersucht, und dies mehrere direkt unter dem Mikroskop bezüglich ihrer Ausscheidung

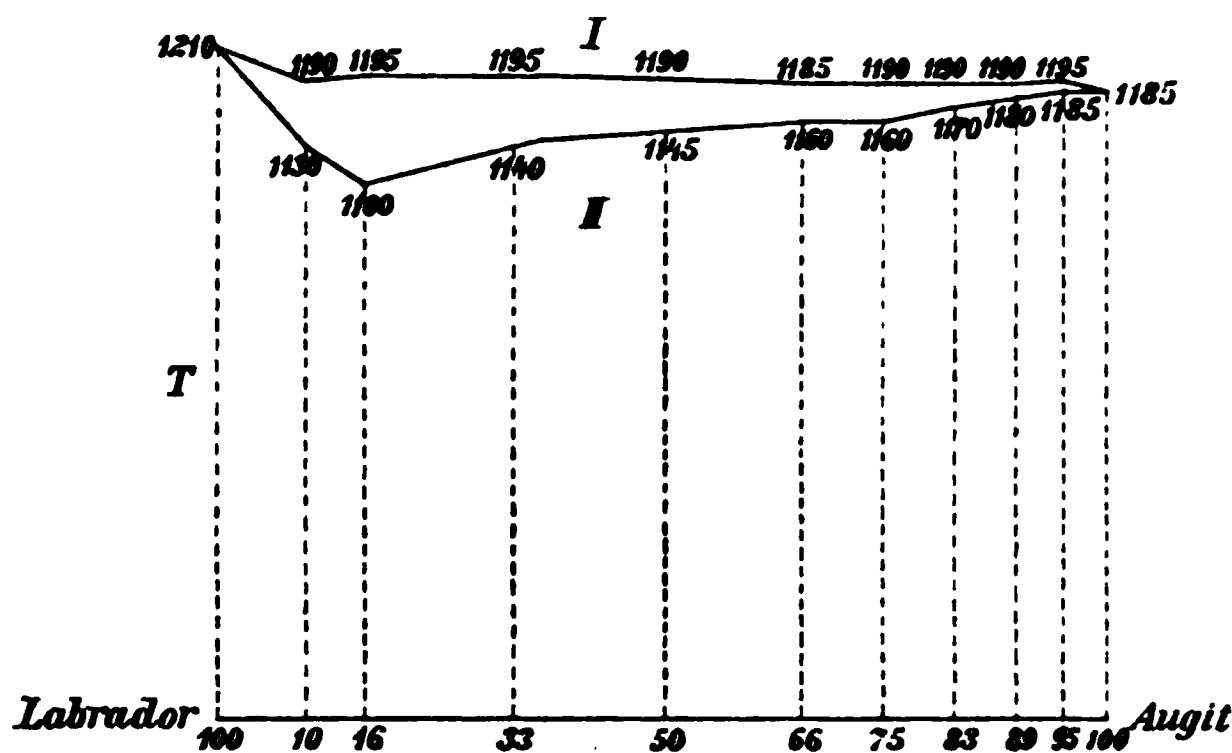


Fig. 43.

Labradorit-Augit-Mischungen.

Die Zahlen auf der x-Achse bedeuten den Gehalt an Augit in Molekularprozenten. Die obere Kurve bezieht sich auf Schmelzpunkte der Kristallgemenge, die untere auf die der Gläser.

Mischungen in der Nähe des eutektischen Punktes, daß etwas Plagioklas sich dem Augit ausscheidet, also der Theorie der eutektischen Mischung bei st. Gleichgewicht entsprechend, aber ebenso häufig sind die Fälle, in denen das Gegenteil auftritt. Die Ursache liegt in den Temperaturverhältnissen, resp. Abkühlungsbedingungen, auch Rühren, Kneten hat Einfluß, da dadurch die Abkühlung aufgehoben wird. Der eutektische Punkt entspricht ungefähr der Mischung 5 Labradorit 1 Augit.

Unter dem Mikroskop beobachtet man bei Mischungen, die ungefähr 10% Augit enthalten, folgendes:

Zuerst scheidet sich nicht das in größerer Menge befindliche Mineral, sondern etwas des in geringerer Menge vorhandenen Augits aus bei etwa 1140°. Darauf wird die Temperatur auf 1140° erniedrigt, ohne daß eine Ausscheidung bemerkt wird. Erst bei 1140—1120° scheidet sich etwas Plagioklas aus.

geprüft. Den Schmelzpunkt hat die Mischung 5 Lab mit 1 Augit bei 1185°. Die Schmelzpunkte der übrigen differieren um zirka 40°, man bemerkt, daß die Schmelzpunktniedrigung nicht proportional der Konzentration ist. (F)

Bei Plagioklas hat im allgemeinen letztere die Tendenz, zuerst auszuscheiden, aber bei diesen Silikaten ist die Reihenfolge so bestimmte, in man beobachtet, und so wird auch mitunter

enbar der Rest des Augites unlöslich geworden ist, so scheidet sich und dann folgt durch weitere Erstarrung bei zirka 1100° der Rest Laves.

Gemenge 9 Labradorit
ist bei 1145° wenige
ab, dann folgt bei
Plagioklasausscheidung,
ann wieder die von
t folgt, an diese reiht
von $1090-1040^{\circ}$ die
heidung des Plagio-
i den Gemengen von
Augit macht sich auch
des Rührens geltend.
en scheidet sich dem
Gleichgewichte ent-
der Labrador z. B. bei
ng 2 Labradorit 1 Augit
dem Augit aus, ohne
it das Gegenteil ein.
iß der Abkühlungs-
igkeit ist groß. (Fig. 43).

der Verfolgung der Er-
s Gemisches 9 Augit,
ildeten sich zirka 50°
Schmelzpunkt Magnetit
Nadeln von Olivin aber
nger Anzahl (bei 1150°). Bei 1140° erfolgt reichliche Augitbildung und
zelne Olivinnadeln, hierauf setzt sich bis 1090° die Augitbildung fort.
Mischungen von Albit und Magnetit liegt der eutektische Punkt für

bei der Mischung
: Magnetit, Magnetit
h überhaupt zuerst aus.
eucit-Augit liegt der
Punkt bei 4 Augit
zumeist scheidet sich
uerst etwas Augit aus,
Reihenfolge ist Augit,
git.

Olivin-Labradorit
prechend der Mischung
r 1 Olivin der eutek-
ikt gar keine Rolle,
scheidet sich immer
n aus, wie sowohl aus
chen von J. LENARČIČ
n von mir ausgeführten

Die untere Kurve be-
uf die Gläser. (Fig. 45.)

n Ausnahmefall will ich behandeln, den von Elaeolith und Augit,
der Schmelzpunkt der kristallinen Gemenge unter den Schmelz-
r Komponenten liegt, hier folgen also die kristallinen Gemenge
AOUITSchen Gesetz, aber man macht die Wahrnehmung, daß die
kte fast aller Mischungen fast gleich sind und eine gerade Linie (hor-

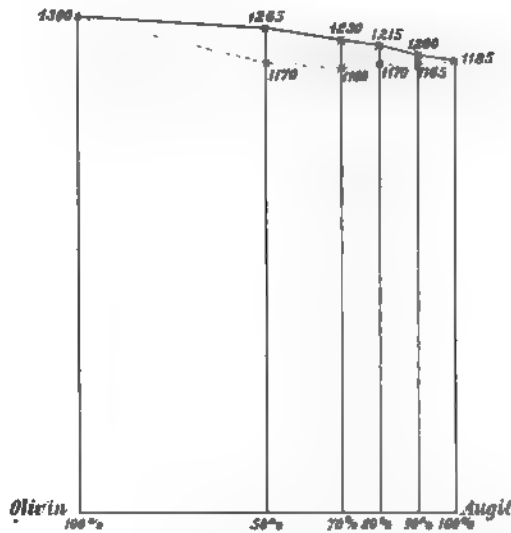


Fig. 44.

Mischungen von Olivin-Augit.

— Schmelzpunktkurve der Kristalle.

- - - Schmelzpunktkurve der Gläser.

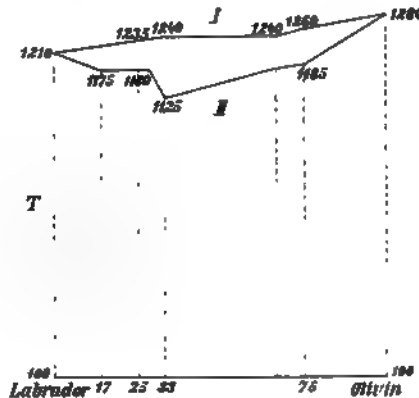


Fig. 45.

Mischungen von Olivin und Labradorit.

zontale) bilden. Die Ausscheidung selbst geht aber so vor sich, daß der Augit sich zuerst bildet. (Fig. 46.)

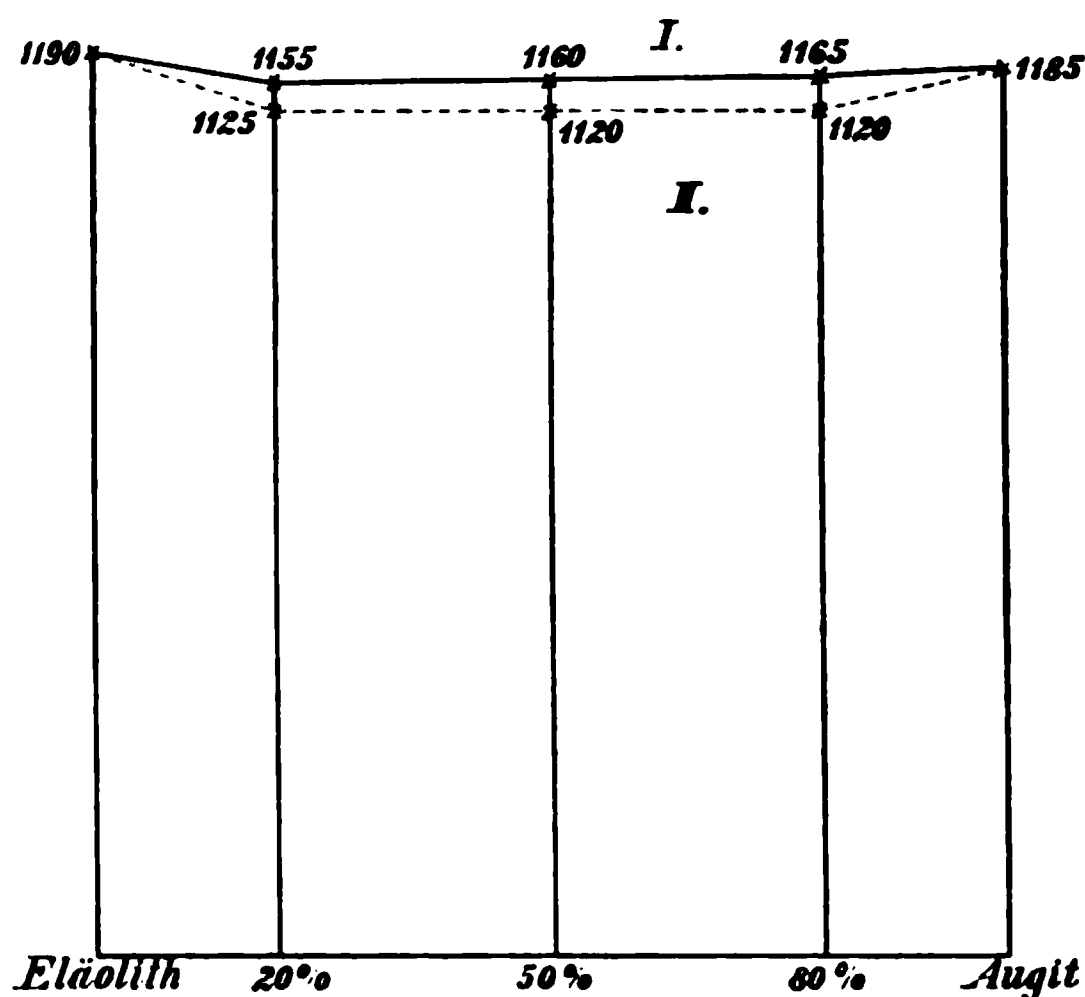


Fig. 46.

Gemenge von Elaeolith und Augit.

— Schmelzpunkte der Kristallgemenge.

..... Schmelzpunkte der Gläser.

bei Leucit-Augit, Nephelin-Labrador, in anderen Fällen ist sie eine stets kehrende, wie dies von H. ROSENBUSCH hervorgehoben wurde.

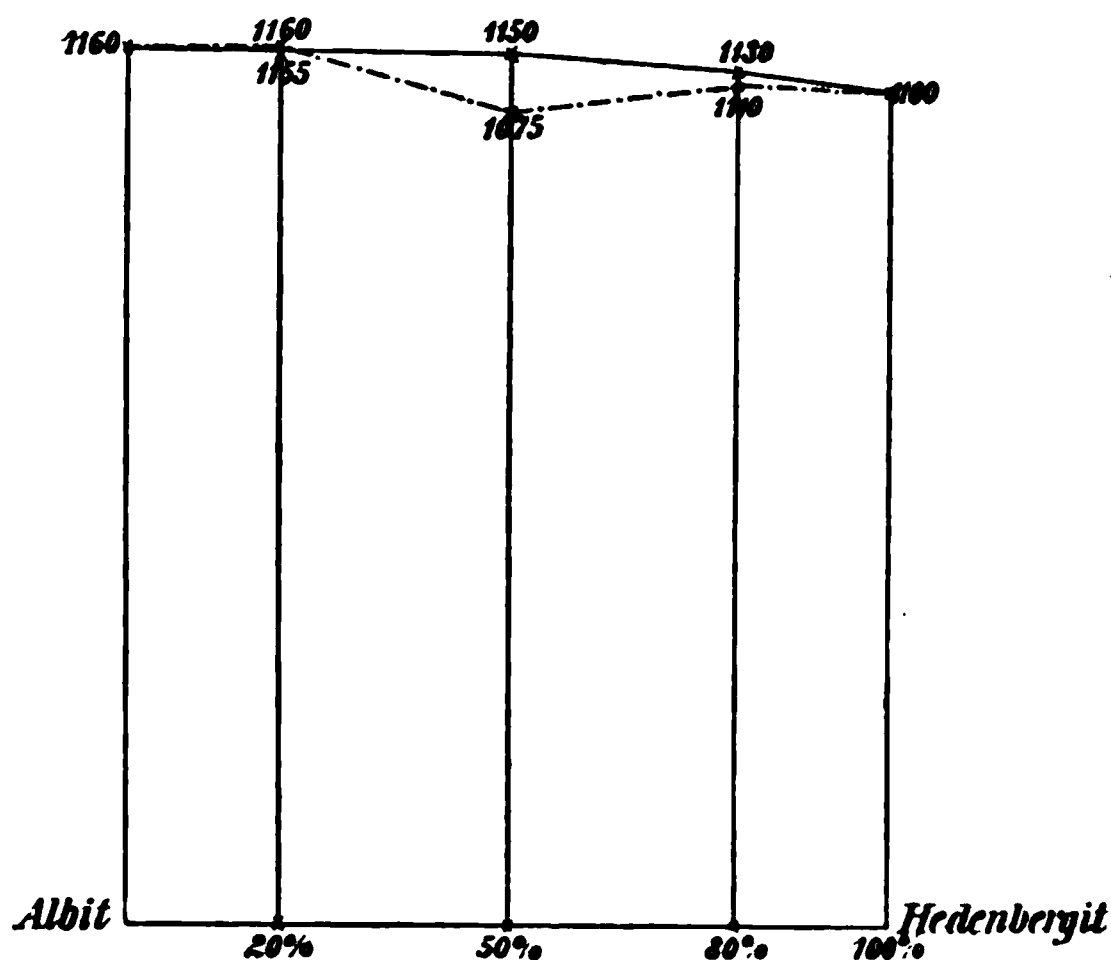


Fig. 47.

Mischungen von Albit-Hedenbergit.

— Schmelzpunkte der kristallinen Gemenge.

..... Schmelzpunkte der Gläser.

Mengenverhältnis spielt oft gar keine Rolle. Bei so vielen Komponenten, wie sie in den Gesteinen vorkommen, spielen auch die chemischen Reaktionen

M. VUČNIK¹ und die Mischungen Hedenbergit-Albit, die Schmelzerniedrigungen unter dem Schmelzpunkt der schmelzenden Komponenten sind sehr gering, was in dem stehenden Diagramm (Fig. 47.)

Der Einfluß des eutektischen Punktes auf die Ausscheidungsfolge ist also so groß, als er wäre, wenn man nur die Ausscheidungsfolge als von der chemischen Zusammensetzung und dem eutektischen Punkt abhängig ansieht, in Wirklichkeit ist nur bei Mineralgemengen die Ausscheidungsfolge schwach, wie sich in Gesteinen z. B. bei Augit-Labrador

Wie wir gesehen haben, geht die Ausscheidung von Mineralien in der Schmelze bei niedriger Temperatur vor sich, die ist demnach im allgemeinen nicht anwendbar, es geht sich hier um die Lösung in unterkühlter Schmelze (Fig. 42.)

Man macht die Annahme, daß bei hohen Temperaturen die einfacheren Verbindungen die sich zuerst ausscheiden, diese, Eisenoxyd, Spinell, Magnesia, scheiden sich zuerst aus, folgen Apatit und Titan, die einfacheren Silikate, Olivin, Augit, erst die komplizierteren Moleküle.

Die Impfung kann einen gewissen Einfluß haben.

¹ Vergl. M. VUČNIK Zentralblatt f. Min. 1904, 343.

der dissoziierten Lösung eine große Rolle und daher wird die Ausscheidung nicht so vor sich gehen, als wenn es sich nur um Gemenge handeln würde, es bilden sich oft neue Verbindungen.

Bei zwei Komponenten ist also die Ausscheidungsfolge nur zum Teil von der chemischen Zusammensetzung und der eutektischen Mischung abhängig, gewisse Verbindungen einfacher Zusammensetzung, welche wenig oder gar nicht dissoziiert sind, wie die Oxyde, Aluminate, Orthosilikate scheiden sich zuerst ab, es sind auch solche Körper, die großes Kristallisationsvermögen und große Stabilität bezüglich ihrer Bildungsgeschwindigkeit haben.

Ausscheidungsfolge bei drei Komponenten.

Der Einfluß einer dritten Komponente scheint oft recht groß zu sein und die Ausscheidungsfolge kann hier teilweise eine andere sein, dies zeigen un veröffentlichte Versuche von H. SCHLEIMER bezüglich Labrador-Augit-Magnetit und Labrador-Augit-Olivin. Bemerkenswert war hierbei, daß wie bei früheren Messungen die kristallisierten Bestandteile der Schmelzpunkt sich wieder als nahezu additiv erwies. Bei den Gläsern erfolgte eine Schmelzpunktserniedrigung, aber während sie der Theorie nach viel bedeutender sein sollte als bei zwei Komponenten, ist dies nicht stets der Fall. Bei den genannten Gemengen war keine Schmelzpunktserniedrigung von über 100° unter dem der niedrigst schmelzenden Komponente zu konstatieren und für sehr verschiedene Konzentrationen waren oft nur 25° Unterschied. Auffallend groß war aber die Schmelzpunktserniedrigung bei einigen Albit-Augit-Magnetitgläsern und bei nephelinhaltigen, bei diesen zeigen auch die kristallinen Gemenge Schmelzpunkterniedrigung.

Bei drei Komponenten wird sich ein Stoff in den beiden anderen lösen, die Sachlage wird aber dadurch kompliziert, daß sich alle Komponenten mischen, die gemeinsame Löslichkeit wird sich ändern.

Wir haben in diesem Falle, wenn wir uns eine Schmelze aus drei verschiedenen Körpern in der amorphen Phase denken, einen ternären, eutektischen Punkt. (Bei den kristallisierten Phasen erhalten wir meistens keine Schmelzpunktserniedrigung unter der leicht schmelzbarsten Komponente.) Theoretisch müßte sich derjenige Stoff zuerst ausscheiden, der in bezug auf die Zusammensetzung im eutektischen Punkte im größeren Überschuß ist. Bei einigen Mineralgemengen ist dies der Fall, bei anderen aber durchaus nicht.

Bei vielen natürlichen Augit-Labradoritgesteinen ist der Augit der erst ausgeschiedene Bestandteil, z. B. bei Melaphyren, manchen Basalten.

Bei anderen Basalten, auch den Diabasen, Ophiten, findet das umgekehrte statt. Man hat zur Erklärung dieses abweichenden Verhaltens verschiedene Gründe angegeben, von denen immerhin ein wahrscheinlicher derjenige ist, der auf dem verschiedenen Mengenverhältnis beruht, welches mit dem eutektischen Punkte zusammenhängt. Es ist aber jedenfalls auch die Temperatur, d. h. die Unterkühlung, von größerer Wichtigkeit, diese kann den Einfluß des Mengenverhältnisses vermindern. In manchen Fällen scheint bei drei Komponenten die Unterkühlung geringer zu werden als bei zwei. Es ist also die beobachtete Ausscheidungsart die resultierende zweier Faktoren, der chemischen Zusammensetzung und der Abkühlungsverhältnisse, d. i. der Temperatur.

Wir haben bei drei Komponenten, wenn sie erheblich in Ionen gespalten sind, natürlich eine Veränderung der Löslichkeit nach dem W. NERNSTschen Gesetze der Löslichkeitsbeeinflussung zu erwarten; diese wird bekanntlich davon abhängig sein, ob ein Salz mit gemeinschaftlichem Ion zugesetzt wird oder ein solches, das mit dem ersten kein gemeinschaftliches Ion besitzt. Aber der Vergleich mit wässrigen Lösungen, für welche jenes Gesetz gilt, ist nicht sehr einfach, da wir ja nicht wissen, wie weit hier Ionenspaltung vorliegt, sie dürfte nicht bedeutend sein.

Nehmen wir den in meinem Laboratorium von H. SCHLEIMER untersuchten Fall der drei Komponenten Magnetit, Augit, Labrador, so wird die Löslichkeit des Magnetits in Labrador durch Gegenwart resp. Zusatz eines eisenhaltigen Augits geringer werden, was auch tatsächlich eintritt. Ob durch Zusatz von Magnetit zu Augit die Löslichkeit in Labrador fällt oder nicht, läßt sich experimentell nicht gut feststellen, dagegen löst sich Labrador bei Gegenwart von Magnetit leichter in Augit. Parallelversuche mit eisenfreiem Augit sind noch nicht durchgeführt. Der Hauptunterschied zwischen dem Fall zweier Komponenten (Labradorit-Augit, Labradorit-Magnetit) und dem erwähnten mit drei Komponenten liegt nach Versuchen, welche unter dem Mikroskop ausgeführt wurden, darin, daß die Unterkühlung z. T. seltener eintritt als in dem ersten Falle.

Immerhin zeigen auch hier die Beobachtungen der Erstarrung unter dem Mikroskop, daß Augit, Magnetit, Olivin die Tendenz haben, sich zuerst auszuscheiden. Bei einer Mischung von 15 Magnetit, 75 Labrador, 10 Augit schied sich bei 1190° , also wenige Grade unter dem Schmelzpunkt, zuerst Magnetit aus,

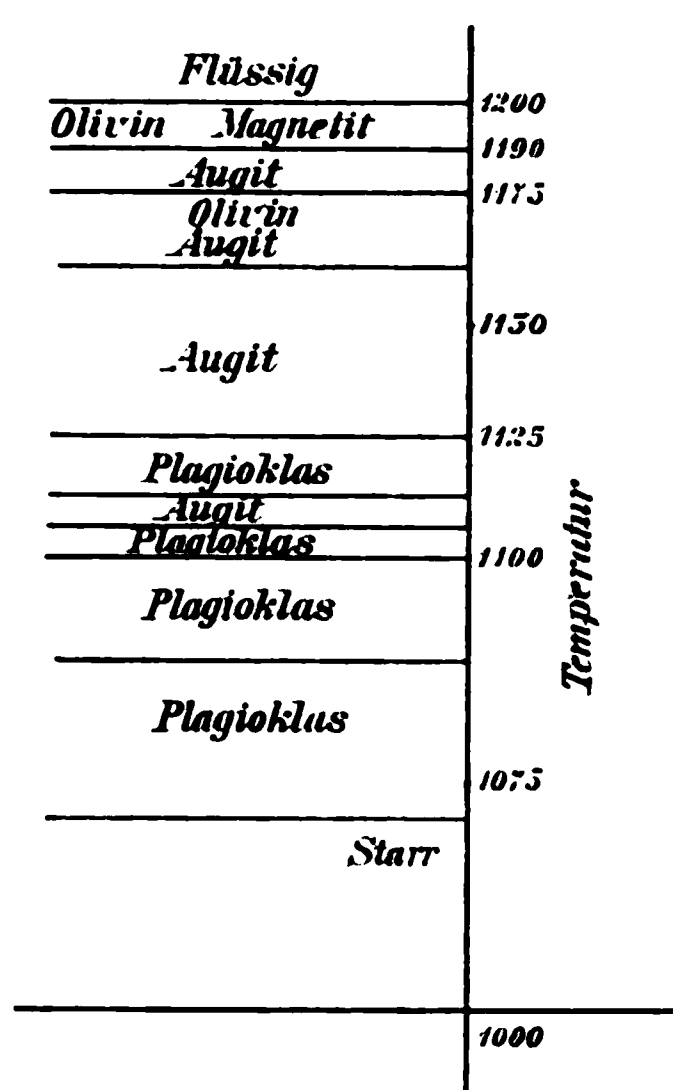


Fig. 48.

es scheidet sich daneben noch wenig Augit ab, bei 1185° dagegen Labradorit, bei 1180° wieder etwas Augit, und dann folgt bei 1170° Plagioklasausscheidung, welche bald sehr gering ist, bald aber stürmisch verläuft. Trotzdem hier die Ausscheidung fast schon bei dem Schmelzpunkt beginnt, verläuft sie nicht nach der Theorie der stabilen Gleichgewichte.

Bei einer Mischung 5 Olivin, 35 Labradorit, 60 Augit schied sich bei Erstarrung von 1200° auf 1190° zuerst Olivin aus, daneben gleichzeitig etwas Magnetit, hierauf folgt Augit bis 1180° , dann wieder Olivin bis 1175° , es beginnt die Augitausscheidung wieder bei 1170° und dauert bis 1125° , dann scheidet sich etwas Plagioklas aus, hierauf bei 1120° wieder etwas Augit und dann mit etwas Augit von 1110° ununterbrochen Plagioklas. (Fig. 48.)

Vergleicht man die Erstarrungspunkte der Silikate mit ihren Schmelzpunkten, so findet man wegen der Unterkühlung große Differenzen (bis 150°). Für die Erstarrungspunkte der Gemenge, wie sie z. B. unter dem Mikroskop bestimmbar

sind, kommt man zu dem unerwarteten Resultat, daß die Intervalle der Erstarrung der einzelnen Minerale enorm groß sind, bis 270° betragen, während die Schmelzpunktsintervalle bei zwei Komponenten ziemlich gering sind, 20 bis 30° , nur ganz ausnahmsweise, wie bei der Orthoklas-Augitmischung, 60– 80° . Bei drei Komponenten sind sie allerdings stärker und auch schwer bestimmbar und haben bei diesen die Schmelzpunktbestimmungen geringeren Wert. Es ist aber nicht gestattet, ohne weiteres den niedrigsten Erstarrungspunkt als den Punkt größter Schmelzpunkterniedrigung aufzufassen, denn z. B. bei der Mischung 9 Labradorit 1 Augit ist der Schmelzpunkt zirka 1120 – 1140° , der Erstarrungspunkt variiert im Intervalle 1145 – 1020° , die Ausscheidung erfolgt im unterkühlten Zustande. Den letzten Punkt zur Berechnung der Schmelzpunkterniedrigung aufzufassen, ist, abgesehen von der Unterkühlung, nicht gestattet, da sich in jenem Falle bei 1020° keine eutektische Mischung ausscheidet, wie theoretisch anzunehmen wäre; ähnliches wird bei anderen Mischungen beobachtet.

Sulfide und Calciumkarbonat in Eruptivgesteinen. Bei normalem Druck erhitzt, zersetzen sich diese Mineralien. Unter bestimmten Druck wird

nicht eintreten. Nach H. LE CHATELIER¹ dissoziiert sich bei 1000° CaCO_3 bei 1000 kg Druck nicht, es kann also schmelzen und wieder erstarren. Dazu ist also ein großer Druck nötig, es wird aber im Magma im allgemeinen nicht Calcitbildung kommen, da sich kieselsaurer Kalk bilden wird.

Bezüglich des Vorkommens von Sulfiden in Silikatmagmen macht VOGT² auf einen Unterschied zwischen der Löslichkeit der Silikate, Aluminate, etc. ineinander und der Löslichkeit von Sulfiden in Silikaten aufmerksam: Erstgenannten sind unbegrenzt ineinander löslich, die letzteren dagegen zeigen begrenzte Löslichkeit. Die Löslichkeit des Sulfids in Silikat ist bei zirka 1100° minimal, bei steigender Temperatur wird sie stark zunehmen; basische Magmen sind stärker wie saure.

Anwendung der VAN'T HOFFschen Formel. J. L. VOGT² ist der Ansicht, daß die Formel für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung Δ , nämlich

$$\Delta = \frac{0.0198 T^2}{q},$$

in q die Schmelzwärme von 1 g und T den Schmelzpunkt des ausfrierenden Lösungsmittels bedeuten, auch auf die Silikatschmelzlösungen anwendbar sei; er kommt zu dem Resultate, daß bei einfachen Silikaten, Diopsid, Olivin, Anorthit, etc. Molekulargewicht den Formeln



entspricht, daß also in der Schmelzlösung keine Doppelmoleküle vorhanden seien. Die Schwierigkeit, das zu entscheiden, ist groß, wir haben bisher noch wenige genaue Bestimmungen von q , wir wissen nur, daß die Werte von q untereinander wenig verschieden sind, zirka 100 g-kal. gleichkommen, auch die neueren Bestimmungen von J. L. VOGT sind wenig genau. Die Bestimmungen von T sind natürlich nur auf 20—30° genau und können daher in der Bestimmung von Δ größere Fehler eintreten.

MICHAELA VUČNIK³ hat an einer Reihe von Silikatgemengen die Anwendbarkeit der Formel

$$t = \frac{m}{M} \times \frac{0.02 T^2}{q}$$

versucht, indem die gefundene Schmelzpunktserniedrigung t (vergl. p. 19) mit der aus der Formel berechneten verglichen wurde. Die Schmelzwärmen wurden aus Beobachtungen R. AKERMANS, die J. L. VOGT gibt, eingestellt, der Wert weicht bei den meisten von 100 kal. wenig ab. Es ergab sich, daß unter neun Berechnungen nur eine unter der Annahme, das Molekulargewicht der Verbindung stimmt mit der einfachen Formel, mit der Beobachtung übereinstimmt. Bei den übrigen war ein größerer Molekularkomplex anzunehmen, aber um Beobachtung und Berechnung teilweise in Übereinstimmung zu bringen, wäre es nötig, die Molekulargewichte derselben Verbindung bald mit 6, bald mit 3 oder 2 zu multiplizieren; eine solche Annahme bedingt Änderung des Molekularzustandes in der Lösung bei verschiedener Konzentration und es spricht das in Verbindung mit dem gegen den Einfluß der Konzentration nicht für die praktische Anwendbarkeit der Formel, abgesehen von der allgemeinen Unsicherheit der Bestimmung von q und T (als absolute Zahl) und dem Umstande, daß in einigen Fällen gar keine Schmelzpunktserniedrigung stattfand. Wahrscheinlich zeigen die Silikatschmelzen doch

¹ C. R. 115, 1892, 817. — ² Die Silikatschmelzlösungen, p. 140; Z. f. Elektrochemie, 852, 1903; Bericht des V. internat. Congr. f. angew. Chemie, Berlin 1903, Bd. I, p. 70. — Centralblatt f. Miner., 1904, 370.

zum Teil von den wässerigen Lösungen abweichende Eigenschaften, sie sind sehr konzentrierte.

Bei Berechnungen von B. VUKITS¹ an einer Reihe von Eläolith-Augit-Eläolith-Diopsid-Schmelzen waren bald größere, bald kleinere Schmelzpunkterniedrigungen als die Berechnung gibt, beobachtet worden; es ließ sich keine Gesetzmäßigkeit konstatieren. Eine konstant zu hohe Schmelzpunktserniedrigung könnte durch die Dissoziation erklärt werden, aber die beobachteten Unregelmäßigkeiten zeigen, daß die Formel praktisch schwer anwendbar ist; es treiben, wie ja gezeigt wurde, chemische Reaktionen ein, und wir haben es nicht mit einer verdünnten Lösung zu tun. Die Anwendbarkeit der Formel würde dann auf jene Fälle beschränkt sein, in welchen der Dissoziationsgrad vernachlässigt werden kann, in welchen keine doppelten Umsetzungen stattfinden und in welchen eine der Komponenten im großen Überschuß ist; diese könnten zur Prüfung des Molekulargewichtes sich eignen. Noch schwieriger ist J. L. VOGT'S Abkühlungsmethode; die Unterkühlung und der Mangel an Rühren verursacht tatsächliche Fehler und auch durch verschiedene Kristallisationsgeschwindigkeiten können Störungen entstehen.

Bestimmungen des Molekulargewichtes. — Wenn die Formel $t = \frac{m}{M} \Delta$ gültig wäre, so könnten wir daraus das Molekulargewicht M der bei teilweisen Ausfrieren der anderen Komponente in der Lösung zurückbleibenden einen Komponente des Gemisches berechnen. Wir haben aber gesehen, daß die praktische Anwendung zweifelhaft ist, ferner kennen wir den Dissoziationsgrad nicht, abgesehen davon sind ja auch die Fehlerquellen groß. J. L. VOGT vernachlässigt die Dissoziation und kommt unter Anwendung der früher erwähnten Formel zu dem Resultat, welches ich nicht für richtig halte, daß die Molekularformeln der in einer Schmelze gelösten Mineralien nicht »polymer« seien.³ Gerade dieser Satz dürfte sehr anfechtbar sein, denn aus den Beobachtungen und Berechnungen von M. VUČNIK und mir geht hervor, daß die VAN'T HOFF'Sche Formel höchstens dann anwendbar wäre, wenn man annimmt, daß die Molekulargewichte Multipla der einfachen Formeln sind. Allerdings ist die Anwendbarkeit der Formel überhaupt beschränkt. Was fest Silikate anbelangt, so sind sie jedoch gewiß polymerisierte, ich vermute, daß der Molekularkomplex kristallisierter Silikate sogar ein beträchtlicher ist.

Freilich wäre es immerhin denkbar, daß verschiedene Silikate bezüglich der Molekülgröße sich sehr verschieden verhalten, und daß bei einigen, wie ich vermute, bei jenen, die bei hoher Temperatur sich zuerst ausscheiden, wie z. B. bei Olivin, auch das feste Molekül nur wenig von dem chemischen differiert, d. h. nur ein wenig vielfaches ist und vielleicht in der Schmelzlösung mit ihm übereinstimmt, bei Al-haltigen Silikaten dürfte aber eine weitgehendere Polymerisation beim Übergang in feste Zustände eintreten, worauf die großen Kristallisationswärmen hindeuten.

Übersicht. — Auf die Reihenfolge der Ausscheidungen üben verschiedene Faktoren Einfluß aus. Wir haben zu unterscheiden zwischen jenen Verbindungen, welche sich unter allen Umständen zuerst ausscheiden, ob sie nun in großer oder geringer Menge vorhanden sind; zu diesen gehören Korund, Eisenglanz, Magnetit, Spinell (Titanit), Apatit, Olivin, wahrscheinlich auch einfache Augite. Hier spielt das Kristallisationsvermögen und jedenfalls die Affinität, die wieder mit der geringen Löslichkeit im Restmagma zusammenhängt, eine Rolle. Bei einigen müßte man den eutektischen Punkt gleich dem Schmelzpunkt setzen.

Bei einer zweiten Klasse von Körpern: Tonerde-Augit, Labrador, Anorthit

¹ Centralbl. f. Miner., 1904, p. 754. — ² Siehe Nachtrag. — ³ J. L. VOGT, Die Silikatschmelzlösungen. Kristiania 1903. — ⁴ Vergl. Kap. III.

Leucit, Nephelin ist Einfluß des Mengenverhältnisses verglichen mit dem eutektischen Punkt wahrnehmbar, aber Augite haben mehr die Tendenz, sich vor den anderen Mineralien auszuschcheiden.

Die komplexen Moleküle Albit, Orthoklas scheiden sich wahrscheinlich in geringen Kristallisationsvermögens zuletzt aus.

Die Ausscheidungsfolge bei Gesteinen, welche mehrere, 4—6 Komponenten enthalten, die ja nicht nur Silikate, sondern z. T. auch (abgesehen von Sulfiden) Oxyde, Phosphate, Aluminate etc. sind, auf welche die eutektische Regel auch nicht immer anwendbar ist, wenn die Verbindungen kein gemeinschaftliches Metall oder Ionen enthalten, da sie dann neue Salze bilden, ist daher nicht, wie J. H. L. VOGT meint, nur nach der eutektischen Regel zu beurteilen, sondern sie ist die Resultierende einer Reihe von Faktoren; vor allem treten in dem erwähnten Falle bei mehreren Komponenten chemische Reaktionen ein, wobei es zuerst zur Bildung einzelner Verbindungen kommt. Sieht man von diesen ab, so ist noch die Bildung von Mischkristallen zu berücksichtigen, in welchem Falle die eutektische Kurve modifiziert wird, endlich sind die früher erwähnten Faktoren: Unterkühlung, verschiedenes Kristallisationsvermögen und Kristallisationsgeschwindigkeit, die Polymerisation von tatsächlichem Einflüsse.

Zusammenhang der Ausscheidungsfolge mit dem Molekularvolumen. — Die Tatsache, daß die in kristallinen Schiefen vorkommenden Mineralien solche von kleinem Volumen sind, hat auch die Frage angeregt, ob nicht die Ausscheidungsfolge mit dem Molekularvolumen zusammenhängen könne. Es zeigt, wie F. LOEWINSON-LESSING¹ gezeigt hat, zwei Klassen von Körpern, solche, bei denen das Molekularvolumen der Verbindung kleiner als das der Oxyde ist, aus welchen die Verbindung zusammengesetzt werden kann und solche, bei denen dieses größer ist; dieser Autor glaubt nun, daß jene Verbindungen, bei welchen Kontraktion stattfindet, sich zuerst ausscheiden, diejenigen, die ein entgegengesetztes Verhältnis zeigen, später. Dasjenige Mineral werde sich nach diesem Autor früher ausscheiden, welches die größere Kontraktion aufweist, und die Ausscheidungsfolge sei von dem sogenannten M. BERTHELOTSchen Prinzip der maximalen Arbeit regiert, welches aber trotz des richtigen Namens das unrichtige Prinzip von der maximalen Wärmeentwicklung ist. F. LOEWINSON-LESSING hat gefunden, daß das wirkliche Molekularvolumen bei Feldspaten, Nephelin, Leucit, größer ist als das theoretische, bei Pyroxen, Olivin, Amphibol, Biotit ist das Gegenteil richtig, letztere weisen eine Kontraktion auf.

Was das M. BERTHELOTSche Gesetz anbelangt, so ist seine Heranziehung um so weniger notwendig, als es ja kein allgemeines Naturgesetz ist (vergl. Kap. XIII).

Ein anderer Gesichtspunkt wäre der, ob das Molekularvolumen der zuerst gebildeten Mineralien nicht überhaupt größer oder kleiner wäre als das der zuletzt gebildeten.² Hierbei tritt aber wohl die Unsicherheit bezüglich des Molekulargewichtes ein. Sähe man davon ab und nehme die einfachsten Verbindungen, so wären allerdings die zuerst ausgeschiedenen, Magnetit, Korund, Eisenglanz, durch geringeres Molekularvolumen ausgezeichnet, dann kämen die Olivine, Augite, Feldspate; das wäre also ungefähr die Ausscheidungsfolge, eine Ausnahme würden Leucit und Nephelin machen, ebenso Quarz und Biotit. Das ist aber im ganzen sehr unwahrscheinlich.

Ein Vergleich der Molekularvolumina hat aber meiner Ansicht nach nur dann einen Wert, wenn dieser durch chemische Gleichungen geschieht; auf diese Weise erhellt dann, daß bei der Umwandlung eines Eruptivgesteines in die Bestandteile eines Schiefergesteines eine Verminderung des Molekularvolumens stattfindet. Der Vergleich der Molekularvolumina einzelner Mineralien ist ohne Kenntnis der Molekulargewichte ganz wertlos. Je komplizierter die Formel, je höher das

¹ l. c., p. 327. — ² Vergl. C. DOELTER, Centralblatt f. Min. 1903, 619.

Molekulargewicht; es ist aber beispielsweise ganz willkürlich, wenn man die Formel der Hornblende gegenüber der des Augits verdoppelt. Nephelin $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ hat ein ganz anderes Molekularvolumen als wenn man für Nephelin $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ zur Formel wählt. Nur Mineralien mit demselben Sauerstoffgehalt sind vergleichbar. Einen gewissen Wert hat der Vergleich des Molekularvolumens einer Verbindung mit dem dieselbe zusammensetzenden Oxyde.¹

Würde man die Reihenfolge der Ausscheidungen und der Molekularvolumen vergleichen, so käme man zu dem unrichtigen Resultate, daß die zuerst ausgeschiedenen, also bei höherer Temperatur gebildeten, ein geringeres Volumen haben als die bei niedriger Temperatur gebildeten; allerdings gäbe es immer noch viele Ausnahmen, wie bei Quarz, Monticellit, Wollastonit, Nephelin. Aber ich glaube, der Vergleich hat nur den Wert zu zeigen, daß, wie wir früher sahen, die einfachsten Verbindungen sich zuerst ausscheiden. Später soll gezeigt werden, daß die unter hohem Druck entstehenden Bestandteile der Schiefergesteine die Tendenz haben, Verbindungen mit kleinerem Volumen zu bilden, es stimmt dies mit dem VAN'T HOFFSchen Satze:² »Druckzunahme begünstigt das System mit kleinerem Volumen.« Da nun die Umwandlung der Verbindungen, welche in den Erstarrungsgesteinen vorkommen, in die der Schiefergesteine reversibel sein dürfte, und, wie der Versuch zeigt, aus letzteren bei hoher Temperatur die ersteren entstehen, hierbei aber eine Volumvergrößerung eintritt, so dürfte nach dem VAN'T HOFFSchen Satze eine Druckverminderung begünstigt das System mit größerem Volumen. Den Erstarrungsmineralien Olivin, Augit, Magnetit, Spinell ein größeres Volumen zukommen, als den Bestandteilen der Schiefergesteine, und dürften daher die aus den einfachsten chemischen Formeln berechneten Molekularvolumina nicht in allen Fällen die richtigen sein.

Man hat auch die Reihenfolge der Ausscheidungen mit dem spezifischen Gewichte in Verbindung gebracht,³ und ich glaube, daß dieser Vergleich besser ist als der der unbekannten Molekularvolumina; allerdings wenn man wie H. ROSENBUSCH annimmt, die Reihenfolge sei die nach der Basizität, so müssen auch die schwersten Bestandteile im allgemeinen wenigstens sich zuerst ausscheiden, was auch richtig ist. Wie wir sehen werden, ist bei den Mineralien der Schiefergesteine ähnliches der Fall, die Kristallisationskraft nimmt mit dem spezifischen Gewicht ab.

Viel mehr Wert als auf diese Faktoren lege ich auf die Komplexität der Moleküle der ausgeschiedenen Verbindungen und auf das Kristallisationsvermögen. Bei höherer Temperatur scheint Komplexbildung schwer möglich, diese wird erst bei niedriger Temperatur erleichtert. Die einfachsten Verbindungen sind daher die zuerst gebildeten, und Albit, Nephelin, Orthoklas als die zuletzt sich ausscheidenden sind die komplexeren Moleküle. Bei hoher Temperatur sind die einfachen Verbindungen stabiler, das sind eben auch solche mit großem Kristallisationsvermögen.

Einfluß der Temperaturverhältnisse.

Bei rascher oder langsamer Abkühlung kann die Abscheidung verschieden sein, bei isomorphen Mischungen ist dies der Fall; so bildet sich von Plagioklasen der Labrador bei rascher Abkühlung fast ausschließlich, die anderen Mischkristalle bilden sich seltener. Von Wichtigkeit sind folgende Faktoren:

1. Die Temperatur der Ausscheidung.
2. Die Maximaltemperatur, bis zu welcher die Schmelze erhitzt war.
3. Schwankungen der Temperatur während der Abkühlung.

K. SCHAUM und W. SCHÖNBECK⁴ kommen bei Untersuchung des Benzophenon zu dem allgemeinen Schluß, daß die Unterkühlung begünstigt wird

¹ F. LOEWINSON-LESSING, Congrès géol. St. Petersburg, 1899, 330. — ² Vorlesungen I, 150. 1898. — ³ Vergl. LOEWINSON-LESSING, l. c., p. 344. — ⁴ Ann. d. Phys. (4) 8, p. 652, 1902.

durch hohes Erhitzen über den Gefrierpunkt; 2. durch Verlängerung der Dauer des Erhitzens; 3. durch die Häufigkeit der Schmelzungen; 4. durch die Anwesenheit von Beimengungen. Bezüglich der drei ersten Punkte habe ich an Silikatschmelzen ganz ähnliche Erfahrungen gemacht, und die Regeln sind daher auch auf Silikatschmelzen anwendbar. Der Einfluß der Abkühlung erstreckt sich aber auch auf die Möglichkeit der Ausscheidung mancher Verbindungen.

Die Mineralien der Schlacken sind zum Teil andere als die der Gesteine, teilweise von der verschiedenen chemischen Zusammensetzung abhängig ist, auch bei analogen künstlichen Schmelzen, welche lange Zeit abgekühlt wurden, lassen sich Unterschiede erkennen. Die Schlacke durchläuft das zur Kristallisation nötige Temperaturgebiet von 1000—1200° in wenigen Minuten, während bei künstlichen Schmelzen dieses Gebiet während mehreren Stunden konstant gehalten werden kann. Es bilden sich daher bei Schlacken viele nicht stabile Verbindungen. Auch scheinen die chemischen Reaktionen in der Schlacke, welche in der Natur gemäß sehr rapid verlaufen, immer gleichmäßig zu verlaufen, daher die Abhängigkeit der Mineralbildung von der chemischen Zusammensetzung. Bei den natürlichen Gesteinen sind daher die Vorgänge am einfachsten, sie sind aber nicht unbedingt auf Schlacken übertragbar.

Wir sehen, daß bei rasch gekühlten Schlacken sich andere Mineralien bilden als in Gesteinen, die langsame Abkühlung aufweisen; selbstverständlich zeigen auch rasch gekühlte Schmelzen oft Unterschiede von langsam gekühlten. Es bilden sich metastabile Formen, zu diesen gehört der Spinell, insbesondere der Magnetspinell, nach J. L. VOGT der Monticellit, dann wohl auch Melilith; die den natürlichen Gesteinen entsprechenden Verbindungen bilden sich bei tieferen Temperaturen und langsamer Abkühlung.

Resorption und Korrosion von Gesteinsbestandteilen ist eine der Ausscheidung entgegengesetzte Erscheinung. Wenn bei gleichbleibendem Druck und Temperatur ein Mineral sich zuerst ausgeschieden hat, so kann der Magma auf dieses wieder lösend einwirken, weil bei der weiteren Erstarrung durch die freiwerdende Schmelzwärme Temperaturerhöhung eintritt, es kann daher das zuerst gebildete Mineral teilweise oder ganz zur Lösung kommen, was von den Sättigungsverhältnissen abhängt.¹ Da aber den Verhältnissen in der Natur entsprechend die Temperatur der Schmelze bei Abkühlung sinkt, so wird dadurch die Korrosion aufgehalten werden. Von großem Einflusse kann aber auch der wechselnde Druck sein; wenn dieser sich vermindert, so ändern sich die Schmelzpunkte und die Korrosion kann sich vergrößern, wozu die erhöhte Löslichkeit bei geringem Druck beitragen kann, dann wird es vorkommen, daß nur einige schwer schmelzbare und schwer lösliche Bestandteile zurückbleiben: z. B. Quarz, Nephelin, Olivin. Auch das Entweichen des Wassers kann das Gleichgewicht verschieben.

Die Ausscheidungsfolge wird gewöhnlich als entgegengesetzt der Resorptionsfolge dargestellt, es ist jedoch dies nicht völlig richtig, da viele Faktoren von Einfluß sein können.²

Abhängigkeit der Mineralausscheidung von der chemischen Zusammensetzung der Schmelze.

Wenn wir von den Schmelzen absehen, welche mehr oder minder große Mengen von Mineralisatoren (siehe oben p. 115) enthalten, so kann man den Satz aufstellen, daß z. T. die Ausscheidung der Mineralien von der quantitativen Zusammensetzung der Schmelze, aus welchen sie sich bilden, abhängt; die näheren

¹ Vergl. J. L. VOGT, l. c. II, 157, 1904 und darin die Mitteilung von E. HEYN. — F. ZIRKEL, Petrographie I, 753.

Bedingungen sind von A. LAGORIO,¹ J. L. VOGT und J. MOROZÉWICZ untersucht worden.

Olivin bildet sich aus basischen Mg-, Fe- und Mn-reichen Schmelzen. Monticellit CaMgSiO_4 bildet sich bei bedeutendem Kalkgehalt und rascher Abkühlung. In Schmelzen, die neben MgO 8—13 CaO enthalten, bildet sich erst Enstatit, später Augit. Eisenglanz scheidet sich bei geringem Gehalt an FeO aus.

Für Spinell und Korund hat J. MOROZÉWICZ² die speziellen Bedingungen der Ausscheidung berechnet. Er meint, daß mit Tonerde gesättigte Magmen solche sind, in welchen das Verhältnis der Tonerde zu den Basen der Aluminosilikate gleich 1 ist; solche gesättigte Aluminosilikatmagmen von gemischtem Typus $(\text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ ($n = 2$ bis 13) sind bei hoher Temperatur fähig, Tonerde zu lösen und übersättigte Lösungen zu bilden. Während reine Natriumaluminosilikatmagmen stark Tonerde lösen, sollen kalkreiche nicht befähigt sein, Tonerde zu lösen. (?) Die übersättigten Aluminosilikatlösungen, sowohl gemischte wie einfache von der Zusammensetzung $(\text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Ca})\text{O}, m\text{Al}_2\text{O}_3, n\text{SiO}_2$ (wobei wieder $n = 2$ bis 13 ist), scheiden den ganzen Überschuß $m-1$ von Tonerde in Korundform aus, wenn sie nicht etwa viel MgO , FeO enthalten und wenn n nicht > 6 ist, dagegen in Spinellform, wenn sie mehr als $\frac{1}{2}\%$ MgO und FeO enthalten oder wenn $n > 6$ und wenn Magnesia nicht enthalten ist, in Sillimanitform.

Indessen gibt es auch Ausnahmen, vor allem sind die Abkühlungsbedingungen von Wichtigkeit. Spinell bildet sich vorwiegend bei rascher Abkühlung, einige Versuche zeigen aber, daß Korund und Spinell sich auch dort bilden, wo die Bildung nicht zu erwarten wäre, wenn man nur von dem Verhältnis der Tonerde zu den Basen der Aluminosilikate ausginge; so erhielt B. VUKITS beim Zusammenschmelzen von Augit und Eläolith Korund, was nicht mit jener Regel übereinstimmt, da kein Überschuß von Tonerde vorhanden ist. Ebenso erhielt M. VUČNIK beim Zusammenschmelzen von Magnetit und Anorthit Spinell, trotzdem hier ein Überschuß von Tonerde nicht vorhanden ist, also nicht mehr als zur Individualisierung des Anorthits nötig gewesen wäre. Auch die Regel von J. H. PRATT³ ist für diese Fälle nicht zulässig. Überhaupt kann jedes Magma Tonerde lösen. (Vgl. Nachtrag.)

J. L. VOGT stellt den Satz auf, daß die Mineralbildung im Schmelzfluß grundsätzlich von der chemischen Zusammensetzung der Durchschnittsmasse abhängt; die Mineralbildung beruht auf chemischen Massenwirkungen. Die verschiedenartigen physikalischen Bedingungen üben nur einen sekundär wirkenden Einfluß auf die Mineralbildung aus. Für die von J. L. VOGT untersuchten Schlacken hängt die Mineralausscheidung von dem Aziditätsgrad ab. J. L. VOGT hat für eine große Anzahl Schlacken die Abhängigkeit der Ausscheidung von der speziellen chemischen Zusammensetzung nachgewiesen. H. v. JÜPTNER⁴ gibt eine graphische Darstellung der Schmelzwärmen im Zusammenhange mit der chemischen Zusammensetzung der Schlacken.

Er hat versucht, für Schlacken ähnliche Schmelzpunktskurven, wie sie für andere Lösungen und für Legierungen bekannt sind, zu konstruieren; die Schmelzpunkte sind aber wenig genau, daher bedient er sich der R. AKERMANSchen Schmelzwärmebestimmungen, wobei er allerdings ohne weiteres Proportionalität zwischen Schmelzwärmen und Schmelztemperaturen annimmt. Die Minima dieser Kurven fallen mit den Grenzen der Mineralbezirke J. L. VOGTs zusammen. Erschwerend wirkt das geringe Kristallisationsbestreben, so daß wirklich eutektische Gemische selten auftreten, sondern meistens Gläser. Wenn mir auch die Daten, welche H. v. JÜPTNER bediente, doch noch zu wenig genau erscheinen, um zu eindeutigen Resultaten zu gelangen, so haben sie immerhin großes Interesse.

¹ Min.-petr. Mitt. 8, 1887. — ² G. TSCHERMAKS Min.-petr. Mitt. 1899, Bd. 18. — ³ Amer. Journ. 1899. 158, 227. — ⁴ Siderologie, p. 255, Taf. XI; G. TSCHERMAKS Min.-petr. Mitt. 1905, Physikalische Chemie 1905, 280.

Wir müßten daher aus der von J. L. VOGT bewiesenen Übereinstimmung chemischen Zusammensetzung und der Ausscheidung annehmen, daß in den Schlacken sich fast immer dieselben Reaktionen bilden, und daß hier allein das Massenwirkungsgesetz resp. das Eutektikum maßgebend ist. Bei vielen Synthesen auch bei Gesteinen ist dies z. T. nicht oder weniger der Fall, da beim Zusammenschmelzen von zwei Silikaten nicht unbedingt dieselben Mineralien in denselben Quantitätsverhältnis entstehen (vergl. die Reaktionen p. 121).

Ich halte dafür, daß zwar die VOGTschen Regeln über das Auftreten bestimmter Mineralarten, namentlich in Schlacken, im allgemeinen richtig sein können, daß aber doch andere Einflüsse, wie z. B. der der Temperatur, vorhanden sind, wodurch jene Regeln eine Einschränkung erleiden. Auch beziehen jene Gesetzmäßigkeiten auf wenige Schlackenmineralien, bei welchen auch K.-G. nicht sehr verschieden ist.

Zwischen den Schlacken und den Gesteinen herrscht bezüglich der Abkühlungsverhältnisse ein großer Unterschied und dieser verhindert die Übertragung der bei Schlacken gefundenen Gesetzmäßigkeiten auf die Gesteine. Auch bei den Synthesen nähern sich die Abkühlungsverhältnisse mehr denen der Gesteine als denen der Schlacken, in welchen sich nur sehr wenige Mineralien bilden.

Viele hundert Synthesen oder Umschmelzungsversuche, die ich im Laufe zwanzig Jahren ausführte, zeigten mir, daß bei Zusammenschmelzen von Mineralien oder durch Umschmelzen von Gesteinen oder von entsprechenden chemischen Mischungen nicht immer dieselben Reaktionen vor sich gehen, oft sogar unter anscheinend gleichen Abkühlungsbedingungen. Ähnliches scheint in dem natürlichen Gesteinsmagma vor sich zu gehen.

Bei dem Zusammenschmelzen von Augit und Leucit und sehr langsamer Abkühlung erhielt J. LENARČIČ¹ andere Resultate als ich, nämlich gar keinen Leucit; ich kenne viele derartige Beispiele, von denen ich nur jenes hervorhebe: Die Ursache liegt in der Dissoziation der Silikatschmelze und in den Abkühlungsverhältnissen. Bei rascher Abkühlung erhält man eher immer dasselbe Produkt wie bei Schlacken, der viskose Zustand befördert Verschiedenheit der Reaktion, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit zu berücksichtigen ist.

Wichtig ist auch die Verteilung der Kieselsäure zwischen zwei Basen, z. B. von SiO_2 zwischen MgO (FeO) und CaO ; diese komplizierten Vorgänge bedürfen noch eingehenderen Studiums.

Eine Säure verteilt sich nicht gleichmäßig auf mehrere Basen, sondern hier spielt die Avidität und die Massenwirkung eine Rolle. Über die Avidität können wir aber nur Hypothesen machen.² F. LOEWINSON-LESSING ordnet sie folgendermaßen: Kali, Magnesia, Natron, Kalk und stützt sich auf die Arbeiten von LEMBERGS und A. LAGORIOS. Es ist jedoch die Stabilität bei verschiedenen Temperaturen zu berücksichtigen.

Man muß ferner zwischen aluminiumfreien und aluminiumhaltigen Verbindungen unterscheiden. Die aluminiumhaltigen Silikate sind jedenfalls weniger stabil, wie wir ja aus den Versuchen sehen, dann müßten die Al-haltigen Komplexe auch eine geringere Affinität haben; die Tendenz zur Komplexbildung steigt nach G. BODLÄNDER und R. ABEGG³ mit abnehmender Elektroaffinität. Die

¹ LENARČIČ l. c., p. 25 (vergl. K. BAUER, N. J. f. Min. Beil. XII, ebenso die Versuche von K. SCHMUTZ). — ² N. M. VON WITTORF (Z. f. anorg. Chemie 39, 187, 1904) kommt zu dem Resultate, daß die Avidität von CO_2 , SiO_2 , TiO_2 zu den verschiedenen Alkalioxyden verschieden ist und sich regelmäßig von Oxyd zu Oxyd mit steigendem Atomgewicht des Metalls ändert. Es ist nun wahrscheinlicher, daß das bei unseren Silikatschmelzen ebenfalls zutrifft und daß daher die F. LOEWINSON-LESSINGsche Reihenfolge nicht ganz entspricht. (Vergleiche G. GERASIMOFF, Zeitschr. f. anorg. Chem. 42, 328, 1904.) — ³ Zeitschr. f. anorg. Chem. 20, 53 (1899).

Reihenfolge K, Mg, Na, Ca würde sich also nur auf die aluminiumfreien Silikate beziehen, falls sie überhaupt richtig ist.

J. L. VOGT¹ hat die Theorie der Verzögerung der Silikatbildung durch Tonerdeüberschuß aufgestellt. Wenn nämlich eine Schmelze der Zusammensetzung eines Silikats, insbesondere von Olivin, Augit, Melilith, Tonerde enthält als zur Bildung des betreffenden Silikats nötig ist, so vermindert sie nach J. L. VOGT die Kristallisationsfähigkeit und hat Tendenz zur gläsernen Erstarrung.

Es dürfte aber dies meiner Ansicht nach kein allgemeines Gesetz sondern mit der chemischen Zusammensetzung und der Kristallisationsfähigkeit der betreffenden Mineralien zusammenhängen. Die verschiedenen Augite und Olivine haben verschiedenes Kristallisationsvermögen und verschiedene Kristallisationsgeschwindigkeit. Bei ganz tonerdefreien Augiten, den Diopsiden, besteht ein sehr wenig Kristallisationsvermögen, ebenso wie bei sehr tonerdereichen, während die einen mittleren Tonerdegehalt aufweisenden Augite sehr großes Kristallisationsvermögen nachweisen. Olivin kann nur wenig Tonerde aufnehmen, ein größerer Tonerdegehalt wird die Schmelze viskoser und verliert an Kristallisationsvermögen. Daß aber der Tonerdegehalt allein nicht maßgebend ist, zeige sehr tonerdereiche Silikate Anorthit und Nephelin, welche ganz glasfrei erstarrt werden können, im Gegensatz zu Albit und Orthoklas, welche weniger Tonerde enthalten.

Ein allgemeines Gesetz, daß Tonerdeüberschuß die Kristallisation hemmt, scheint also nicht zu existieren, es hängt das mit dem kleinen Kristallisationsvermögen vieler alkalischer Alumosilikate (Albit, Orthoklas) zusammen.

J. MOROZEWICZ² ist ebenfalls der Ansicht, daß hier nicht eine besondere Eigenschaft der Tonerde vorliegt; er erklärt die bezüglichen Erscheinungen durch die allgemeinen Eigenschaften der Lösungen, da stark übersättigte Lösungen große Kristalle, schwach übersättigte kleine geben können und Tonerde eine starke Affinität zu den Alkalien und Erdalkalien hat. Kleine Tonerdemengen sollen eine kleine Alumosilikatmenge im Magma ergeben, welches daher in nicht völliger Sättigung keine Fähigkeit zur Kristallisation besitzt; mit Alumosilikat übersättigte Schmelzen kristallisieren gut. Demnach liegt die Ursache der genannten Erscheinung nach diesem Autor in der starken Affinität der Tonerde zu den Basen, mit denen sie Tonerdesilikate bildet, welche im allgemeinen schwer das Magma übersättigen und welche in Form einer festen Lösung, in Glasform erstarrten. Meiner Ansicht nach spielt aber hier das Kristallisationsvermögen die Hauptrolle.

Kapitel XIII.

Die Differentiation vom physikalisch-chemischen Standpunkt

Die chemischen Beziehungen der Eruptivgesteine führen zu dem Schluß, daß zwischen den in chemischer Hinsicht so verschiedenen Gesteinen gewisse Verwandtschaft existieren muß und daß zwischen den Endgliedern, basischsten und sauersten und den intermediären eine Relation existiert; es geht nur, ob dieselbe so lautet, daß jedes intermediäre Glied aus den extremen herstellbar ist, oder ob man aus jedem intermediären Glied als ursprüngliches Magma die extremen herstellen kann. Die erste Annahme rührt von R. BUCHER her, welcher die Hypothese von dem normaltrachytischen (sauen) und normalpyroxenitischen (basischen) Herde aufstellte, welche alle intermediären Magmen bilden.

¹ Zur Kenntnis der Kristallbildung in Schmelzmassen. Kristiania 1892. — 2 l. c.,

Die entgegengesetzte Ansicht vertrat J. DUROCHER, welcher annimmt, daß das Magma sich in saures und in basisches trennen kann. Wir haben also zwei Ansichten zur Erklärung der chemischen Beziehungen, entweder Mischung oder Differentiation.

H. ROSENBUSCH¹ hat die Lehre von J. DUROCHER wieder aufgenommen und mit Anlehnung an die organische Chemie in den Magmen eine Anzahl Ketten vermutet, welche er aus einer großen Anzahl von Analysen berechnet; seine Anschauung beruht auf der Annahme, daß es gewisse unmischbare Magmen gibt, daß also Silikate in schmelzflüssigem Zustande sich nicht unbedingt mischen lassen.

H. ROSENBUSCH denkt sich in denjenigen Schichten des Erdinnern, welche die Eruptivgesteine liefern, ein einheitliches Magma, dessen Differentiation die verschiedenen Gesteine liefert.

Mischbarkeit von Silikatschmelzen. — Schmilzt man zwei oder mehrere Silikate zusammen, so löst das zuerst schmelzende das zweite resp. die übrigen, und in flüssigem Zustande scheinen die Silikate sich in allen Verhältnissen mischen zu können wie Alkohol und Wasser. Rührt man die Schmelze, so wird sie zumeist in allen Teilen gleich sein, was man beobachten kann, wenn man von verschiedenen Teilen etwas Flüssigkeit herausnimmt und untersucht; nur dem spezifischen Gewichte nach könnten in einigen Fällen Unterschiede eintreten, resp. eine Trennung zu beobachten sein, wo aber genügend gerührt wurde, trat eine solche Trennung nicht ein; es ist daher im allgemeinen unbeschränkte Mischbarkeit der Silikatflüsse sehr wahrscheinlich, eine Trennungstendenz tritt erst bei der Festwerdung ein. Auch die Beobachtungen und Versuche von F. FOUQUÉ und A. MICHEL-LÉVY und anderer stimmen hierin überein.

Bei Mischungen unter Beimengung von Mineralisatoren tritt allerdings, wenigstens in den festgewordenen Schmelzen, Trennung und zwar nicht nur dem spezifischen Gewicht nach, eher ein, vielleicht ist diese aber auch erst beim Festwerden erfolgt.

Die kritische Lösungstemperatur, d. h. die Temperatur, bei welcher die Silikatschmelzen in allen Verhältnissen ineinander löslich sind, liegt 200—300° über dem Schmelzpunkte.

Bei genügender Temperatursteigerung dürfte man diese kritische Temperatur erreichen. Wenn eine Trennung stattfindet, kann eine zweifache Ursache vorliegen. Wie bei Flüssigkeiten könnte eine Trennung nach dem spezifischen Gewichte eintreten, so daß das basischste Magma als das schwerste sinkt; das wäre die sogenannte magmatische Differentiation, wie sie F. LOEWINSON-LESSING genannt hat. Die zweite Art der Differentiation ist diejenige, welche sich uns in den erstarrten Gesteinsstöcken, den Lakkolithen offenbart, die Kristallisations- oder Abkühlungs-Differentiation. Diese tritt erst bei Abkühlung ein. Die erste entzieht sich der Beobachtung, während letztere sich im Detail verfolgen läßt. Festzuhalten ist aber, daß es keine absolut unmischbaren Silikatmagmen gibt.

F. LOEWINSON-LESSING verdanken wir eine gute kritische Zusammenstellung der Literatur und ein Eingehen auf die bei der Differentiation etwa denkbaren physikalischen Gesetze.

Um die Differentiation zu erklären, wurden viele Hypothesen herangezogen; man hat alle möglichen physikalisch-chemischen Gesetze heranziehen wollen, insbesondere das M. BERTHELOTSche Gesetz der maximalen Arbeit,² das Gesetz mit dem richtigen Namen und dem unrichtigen Inhalt, das stets von allen möglichen Vorgängen derjenige mit der größten Wärmeentwicklung eintrete. Nun wissen wir aber, daß dieses überhaupt kein allgemeines Naturgesetz ist,³

¹ Min.-petr. Mitt. 9, 1888. — ² A. HARKER, Geol. Mag. 10, 1893 (M. BERTHELOTS principle applied to magmatic concentrations). — ³ Vergl. W. NERNST, Theoret. Chem. (4. Aufl.), 666.

DOELTER, Physik.-chem. Mineralogie.

vielmehr wird bei der Ausscheidung der Mineralien jene Verbindung sich ausscheiden können, deren Löslichkeit oder deren Dampfspannung den geringsten Wert besitzt. Dies käme also doch auf die Tatsache hinaus, daß die schwerlöslichen Verbindungen sich zuerst ausscheiden, wie wir es früher sahen. Differentiation und Ausscheidungsfolge haben eine gemeinsame Ursache; da nun in der dissoziierten Lösung auch Reaktionen eintreten, so werden diese nach der Affinität vor sich gehen; als Maß der Affinität kann die maximale äußere Arbeit eines chemischen Prozesses (Änderung der freien Energie) bei konstanter Temperatur gelten. Da aber allerdings sehr häufig, wenn auch nicht notwendig immer, Wärmewirkung und maximale äußere Arbeitsfähigkeit bei konstanter Temperatur (freie Energie) eines Vorganges in der Regel nicht sehr verschieden voneinander zu sein pflegen, so könnte man sich also bei der Differentiation einen gewissen Zusammenhang mit dem M. BERTHELOTSchen Gesetze, das man lieber als eine angenäherte Regel bezeichnen sollte, denken; eine Heranziehung dürfte aber bei dem Umstande, daß, wie erwähnt, dasselbe überhaupt keine allgemeine Geltung hat, überflüssig sein.

G. F. BECKER¹ nimmt eine Art fraktionierter Destillation des Magmas an.

J. L. VOGT² weist ebenfalls darauf hin, daß die Silikatschmelzflüsse Elektrolyse sind, und daß für sie VAN'T HOFFS Gesetz und die von M. GOUY und CHAPERON sowie von M. BERTHELOT gelten. »Die Differentiation ist eine Funktion der Gesamtzusammensetzung des Teilmagmas, was sich am besten durch das Gesetz der Massenwirkung erklären läßt.«

J. P. IDDINGS deutet an, daß die Differentiation sich durch Anziehung nach dem Mittelpunkt der Erde, vielleicht auch durch Zerfall der gelösten Stoffe in Ionen vollzieht. Er erklärt die Differentiation durch Diffusion. Die Hauptrolle fällt nach ihm den Temperaturveränderungen zu. Vielfach ist die CH. SORETSche Regel zur Erklärung herbeigezogen worden.

Gegen den Einfluß der LUDWIG-SORETSchen Regel³ bei der Differentiation, d. h. durch Verschiebung der Konzentration der Lösung längs eines Temperaturgefälles unter Anhäufung des gelösten Salzes hat F. LOEWINSON-LESSING Einwände vorgebracht, ebenso hat sie H. BÄCKSTRÖM bekämpft; CH. SORETS Regel nimmt Bezug auf die Verteilung des gelösten Stoffes in dem Lösungsmittel, und sie verlangt verschiedene Konzentration verschiedener Partien einer Lösung mit verschiedener Temperatur. Das LUDWIG-SORETSche Gesetz könnte eher eine Sonderung der einschlägigen Verbindungen erklären, passt aber nicht immer auf die Verhältnisse in der Natur.

Von größtem Einflusse für die Möglichkeit der Differentiation ist aber die Viskosität. Bei Versuchen unter Zusatz von Schmelzmitteln, Chloriden und Fluoriden erhielt ich in kleinen Tiegeln Trennung von eisenreichen und eisenarmen Partien.

In der Natur findet daher Differentiation in großem Maßstabe nur dort statt, wo die Gesteine unter Druck erstarren; man braucht aber diesem Faktor keinen wesentlichen Einfluß zuzuschreiben, und ein sehr hoher Druck würde sogar hinderlich sein, da dann das Magma eine zu große Festigkeit haben würde. Unter Druck wirken aber das Wasser und die Mineralisatoren, welche eine große Fluidität des Magma erzeugen, die innere Reibung wird eine geringe.

Was die Elektrolyse als Ursache der Differentiation anbelangt, so haben einige Versuche, die ich ausführte, wohl ergeben, daß eine solche möglich ist, es trat an den Elektroden eine Trennung von eisenreichen und eisenarmen Magmen ein; und dies deutet darauf hin, daß die Ursache in der elektrolytischen Dissoziation zu suchen sei. Wir kommen aber erst zu einer Vorstellung der

¹ American Journal 1897, 257. — ² Zeitschrift f. prakt. Geologie 1900, 1901. — ³ Über das Prinzip von C. LUDWIG und CH. SORET vergl. W. NERNST, Theoret. Chem. IV. Aufl., S. 719; J. H. VAN'T HOFF, Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 487, 1887; R. ABEGG, ebenda 26, 161, 1898; Sv. ARRHENIUS, ebenda 26, 187. —

Differentiation, wenn wir uns von der H. ROSENBUSCHSchen Annahme, daß bestimmte hypothetische Kerne in dem Stammmagma vorhanden, frei machen und eine sehr plausible Hypothese W. C. BRÖGGERS adoptieren, daß jene Kerne nicht existieren, wie H. ROSENBUSCH glaubt, unbekannte Atomgruppierungen darstellen, sondern daß sie einfach mit den Hauptbestandteilen der Gesteine übereinstimmen, nämlich den Feldspaten, Augit, Olivin, Quarz. Die Beweise für die Richtigkeit letzterer Annahme gehören nicht hierher. (W. C. BRÖGGER¹ sagt ganz richtig: Die schwersten löslichen Verbindungen diffundieren nach der Abkühlungsfläche.)

Die Differentiation verliert dann allerdings an Bedeutung, denn sie ist nichts anderes als der vollständig durchgeführte chemisch-physikalische Prozeß der Mineralausscheidung, das heißt der gegenwärtigen Sonderung der Mineralien.² Im differenzierten Gesteine ist dieser Prozeß bis zu einer Gleichgewichtslage durchgeführt, im undifferenzierten jedoch erst im Anfangsstadium. Dem Trennungsprozesse tritt hindernd entgegen die Natur des Mediums, nämlich die Viskosität, welche, wie wir sahen, auch den Kristallisationsprozeß, also die Mineralausscheidung zu verhindern vermag. Abhängig ist die Viskosität von Temperatur und Druck, von der chemischen Zusammensetzung der Schmelze. Bei Ergußgesteinen, mit Ausnahme der basischen, wird vollständige Differentiation daher wegen der großen Viskosität nicht oder nur ausnahmsweise stattfinden können, ebenso bei künstlichen Schmelzen. Die Tendenz ist jedoch vorhanden, wenn auch bei Versuchen selten beobachtet, immerhin erwähnte J. MOROZEWICZ³ einige Fälle, bei denen allerdings mehr Trennung nach dem spezifischen Gewichte eintrat, und beobachtete Schlierenbildung in Schmelzen, ich habe in gewissen Mischungen Tendenz zur Sonderung öfters beobachtet.

Wie sich mir jedoch bei einer Reihe von Mischungen von Silikaten ergab, scheint die Tendenz zur Trennung noch von etwas anderem abhängig zu sein, nämlich von der chemischen Zusammensetzung der Schmelze, also von dem Verhältnis der Mineralkomponenten, ich beobachtete nämlich, daß bei annähernd gleichen Mengen von Labrador und Augit oder von Leucit und Augit eine Trennung eintrat, indem auf der einen Seite sich fast ausschließlich Labrador, auf der anderen vorwiegend Augit sich zeigte. Auch bei anderen Schmelzen zeigte sich Differentiation nur bei gewissen Mischungen, sie tritt daher, wie wir es auch in der Natur beobachten, hauptsächlich bei neutralen Magmen, z. B. bei Monzonit, auf.

Wenn jedoch eine der Verbindungen stark vorwiegt, ist eine derartige Trennung nicht zu beobachten. Hierbei ist auch zu beachten, daß die Flüssigkeiten einen merkbaren Unterschied in ihren verschiedenen Teilen zeigten, so daß man unbegrenzte Mischbarkeit der Flüssigkeiten annehmen muß und die Trennung erst bei der Mineralausscheidung anzunehmen hat, in manchen Fällen tritt diese aber nach der Dichte der Verbindungen ein.

Im großen, also in der Natur dürften solche Verhältnisse bei Strömen nicht eintreten, da durch die Bewegungen in der Schmelze die Trennung wieder aufgehoben wird, sie können nur bei Gängen vorkommen, wo ähnliche Verhältnisse wie bei der Abkühlung in einem Tiegel herrschen.

Aber auch hier dürfte, wie bei den früher angeführten Experimenten, das Mengenverhältnis der Komponenten, also die chemische Zusammensetzung der Schmelze von Wichtigkeit sein. Bei starkem Vorwiegen eines der Bestandteile wird daher keine Differenzierung eintreten.

Vielleicht spielt der eutektische Punkt eine Rolle, obgleich bei den Labrador-Augitgemengen eher solche, welche nicht den eutektischen Mischungen entsprechen, Neigung zur Trennung haben. Bei der eutektischen Mischung dürfte geringere Tendenz zur Kristallisationsdifferentiation vorherrschen.

¹ Eruptivgest. d. Kristianiabeckens 1898, III. — ² C. DOELTER, Centralblatt f. Mineral. 902, 550. — ³ G. TSCHERMAKS Min.-petr. Mitt. 1899, Bd. 18, p. 232.

Die Differentiation ist ein reversibler Prozeß, durch Temperaturveränderung erfolgt wieder Mischung der Gemengteile, ebenso wenn durch Druckveränderung die innere Reibung erhöht wird.

M. SCHWEIG¹ denkt sich die Differentiation als Kristallisation hervorgerufen durch Temperaturerniedrigung oder Druckvermehrung. Es ist ersteres schließlich dieselbe Idee, welche zuerst W. C. BRÖGGER² und dann ich³ ausgesprochen haben. Ob die weitere Idee M. SCHWEIGS, daß die entstandenen Mineralien durch Druckentlastung flüssig werden und chemisch differente Magmen liefern, allgemein richtig ist, läßt sich nicht sagen, die Möglichkeit in vielen Fällen ist vorhanden.

Am Monzoni, wo jüngere basische Gesteine im Zentrum der Eruptivmasse auftauchen, dürfte diese Erklärung nicht ausgeschlossen sein.

Bei der magmatischen Differentiation spielt jedenfalls das spezifische Gewicht eine Rolle, welches wieder mit der Basizität zusammenhängt, eine Sondernach nach dem spezifischen Gewicht dürfte im Erdinnern, nämlich als die Viskosität noch eine geringe war, stattgefunden haben.

Bei Vergleich der böhmischen Eruptivgesteine mit denen der Anden kommt F. BECKE⁴ zu dem Resultat, daß zu einer Zeit, als die Elemente noch im Gaszustand den Erdball zusammensetzten, eine Differenzierung nach dem spezifischen Gewichte der Gase, d. i. also nach dem Molekulargewichte, eintrat; die oberen Schichten sind reicher an leichteren Elementen, die tieferen an den schweren Elementen. Diese Vorstellung entspricht der in anderer weniger exakter Form ausgesprochenen älteren von der Anordnung nach dem spezifischen Gewichte der Substanzen, die immer in der Geologie eine große Rolle spielte, und dürfte sich dagegen schwer etwas einwenden lassen, fraglich ist nur, ob hier der Einfluß der Gravitation ein großer sein kann, da er nach A. GOUY und G. CHAPERON⁵ in Salzlösungen sehr klein ist. G. BREDIG⁶ macht auf den allerdings meist auch nur geringen Einfluß der Zentrifugalkraft auf chemische Systeme aufmerksam.

Bei der Differentiation im Magmareservoir fallen die zuerst gebildeten schweren Kristalle zu Boden, was auch experimentell bestätigt ist, die Sondernach erfolgt erst bei Festwerdung jener Mineralien. Der magmatischen Differentiation entgegengesetzt ist die chemische Wirkung des Nebengesteines; eine solche findet sicher statt und führt oft zur Bildung der Kontaktmineralien, wie A. LACROIX an den eingeschmolzenen Kalken in der Vesuvlava nachwies, bei denen Magnesia aus der Lava ausgezogen wird, während letztere aus den Kalksteinen Kalk aufnimmt. Wichtiger sind die chemische Veränderungen des Magmas durch Einschmelzen, wie sie in manchen Fällen A. LACROIX und A. MICHEL-LÉVY bewiesen.

F. LOEWINSON-LESSING meint auch, daß durch Einschmelzen kleinerer Mengen eines fremden Stoffes, der im Magma wenig löslich ist, der Anstoß zur Spaltung gegeben werden könnte; nach ihm macht das Einschmelzen fremder Massen das Magma leichtflüssiger, was aber doch nicht immer der Fall sein dürfte; nach seiner Ansicht wäre eine Versöhnung der reinen Diffusionstheorie mit der »osmotischen« möglich. Wichtig ist, daß auch er die Differentiation nur bei Temperaturerniedrigung für möglich hält, da die Affinität der verschiedenen Basen untereinander in den Vordergrund tritt.

Die Einschmelzung des Nebengesteins als Ursache der verschiedenen Zusammensetzung der Gesteine wird namentlich von A. MICHEL-LÉVY in Betracht gezogen. Die korrosive Wirkung eines Magmas hängt ab 1. von Druck und Temperatur, das heißt von der Tiefe, 2. von der chemischen Zusammensetzung

¹ N. J. f. Min. Beil.-Bd. XVII, 1903. — ² Eruptivgesteine des Kristianiabeckens III, 1898.
³ Centralblatt 1902, 550. — ⁴ G. TSCHERMAKS Min.-petr. Mitt. 1903, Bd. 22. — ⁵ Ann. chimie et phys. (6) 12, 1887, p. 387. — ⁶ Z. f. phys. Chem. XVII, 461, 1895.

des Magmas und des korrodierten Gesteins, 3. von dem Gehalte des Magmas an Wasser und anderen Gasen, also von Mineralisatoren. In beträchtlicher Tiefe wirkt eine höhere Temperatur dahin, daß die Korrosionswirkung verstärkt wird, bezüglich des Druckes jedoch sind die Ansichten nicht geklärt, hier wären Versuche mit dem C. OETLINGSchen Apparate notwendig; auf alle Fälle können wir behaupten, daß die Temperatur noch viel stärker wirkt, als Druck. Andererseits kommt aber die Schmelzpunktserhöhung des Magmas unter Druck in Frage und wenn außerdem Druck der Temperatur entgegengesetzt wirkte, so könnte in nicht so großen Tiefen, welche keine hohe Temperatur haben, die Korrosionswirkung geringer sein. An der Oberfläche würde aber die Korrosionswirkung infolge der geringen Temperatur gering sein, was die geologischen Beobachtungen bestätigen, und hier kommt auch das Fehlen des Wassers und der Mineralisatoren in Betracht.

Kapitel XIV.

Das vulkanische Magma.

Für die Frage, ob das Erdinnere fest oder flüssig ist, wird es von Wichtigkeit sein, wie sich ein Weltkörper bei der Abkühlung verhält. Mit dieser Frage beschäftigt sich G. TAMMANN,¹ wobei er von der Annahme ausgeht, daß der Körper chemisch homogen sei. Er unterscheidet hierbei zweierlei Fälle; erstens die, in denen bei der Abkühlung Konvektionsströme sich ausbilden können, zweitens die, in denen die konzentrischen Schichten der Kugel in Ruhe bleiben, weil die Temperatur- und Druckzunahme zum Mittelpunkt der Kugel eine solche ist, daß die Dichte zum Mittelpunkt zunimmt. Im zweiten Falle wird bei der Abkühlung die Kristallisation zumeist an der Oberfläche beginnen, oder sie kann auch im Innern zuerst beginnen und das Kristallisierte wird etwas unter die Oberfläche, in welcher der dem maximalen Schmelzpunkte korrespondierende Druck herrscht, sinken; es bildet sich im Innern der Kugel eine kristallisierte Kugelschale, von der aus die Kristallisation nach der Oberfläche hin schneller unter Kontraktion und nach der Tiefe hin langsamer unter Dilatation vor sich geht; durch die Kristallisation unter Dilatation wird die kristallisierte Kugelschale in gewissen Perioden gesprengt und ein Teil der Flüssigkeit in ihr emporgepreßt werden. Im ersten Falle wird, wenn die Unterkühlung, bei der in nicht zu langen Zeiträumen Kristallisationszentren auftreten, unabhängig vom Druck ist, die Kristallisation in einer Tiefe beginnen, die dem Druck des maximalen Schmelzpunktes entspricht und zwar ohne Volumänderung; es bildet sich im Innern eine kristallisierte Kugelschale, durch Kristallisation unter Dilatation wird diese in gewissen Perioden gesprengt und ein Teil der Flüssigkeit emporgepreßt werden. Durch Emporpressen der Schmelze auf die Oberfläche könnten ähnliche Gebilde entstehen, wie sie H. EBERT² künstlich erhält. Die maximale Tiefe, bis zu der die Kristallisation in die Kugel vordringt, wird durch den Druck, bei dem $\frac{dT}{dp} = \infty$ wird, bestimmt (vergl. p. 150). Ist die Kristallisation bis zu dieser Tiefe vorgeschritten, so wird bei weiterer Abkühlung das Innere zu einem amorphen Stoffe erstarren.

Es ist auch noch ein anderer Fall möglich, daß an der Oberfläche die Kristallisation beginnt, dann sinken infolge Kontraktion bei der Kristallisation die ersten Schollen unter und schmelzen in tieferen Schichten; zuerst wird durch

¹ Petersburger Akad., April 1903. G. TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen, 181. — Wied.-Ann. 1890, 41, p. 351.

dieses Untersinken die oberste Schicht umgerührt und ihre Temperatur konstant, bis die konvektive Bewegung aufhört, wodurch die Menge der gestrahlten Wärme stark fallen würde. Zuerst werden sich periodische Schichten an der Oberfläche bilden.¹

Da wir es jedoch an der Erde nicht mit einer chemisch homogenen Kruste zu tun haben, so ist es fraglich, ob die von G. TAMMANN behandelten Fälle Anwendung finden, jedenfalls würde der Verlauf noch ein weit komplizierterer sein können.

In keinem Falle könnte der Vulkanismus durch Dilatation beim Kristallisieren eines in der Nähe der Oberfläche eingedrungenen Magmas erklärt werden, denn wie G. TAMMANN richtig folgert, würde eine solche Dilatation nur in tiefen Schichten jenseits des Druckes, der dem maximalen Schmelzpunkt entspricht stattfinden, also in großen Tiefen von 200—300 km etwa; die A. STÜBELS Theorie findet daher in den chemisch-physikalischen Betrachtungen keine Stütze. Einer der wesentlichsten Fehler aller Vulkantheorien ist die Unsicherheit bei der Wärme im Innern der Erde, aus dem geringen Beobachtungsmaterial, welches aus den äußersten Erdschichten stammt, läßt sich kein Schluß ziehen, eine Extrapolation ist hier unzulässig.

G. TAMMANN meint, daß bei der Abkühlung eines Weltkörpers nach Übergang vom flüssigen Zustand in den festen noch weitere Umwandlungen in polymorphe Kristallarten eintreten; ist die Zahl der Kristallisationszentren der neuen Kristallart in der alten bei Überschreiten der Umwandlungskurve groß, so geht die Umwandlung langsam, entsprechend dem Wärmeabfluß, vor sich; da die Volumänderung bei der Umwandlung werden säkulare Änderungen des Meeresspiegels bedingt; lösen sich die hierbei entstehenden Spannungen aus, so werden Erdbebenstöße auftreten. Dasselbe träte ein, wenn keine Kristallisationszentren auftreten, bevor ein größerer Grad der Unterkühlung erreicht ist, dann vollzieht sich jedoch die Umwandlung und der durch die erzeugte Druckänderung hervorgerufene Erdbebenstoß schnell. G. TAMMANN meint, daß, wenn die Zustandsdiagramme hochschmelzender Stoffe bekannt wären, so könnte man auf die Art des Stoßes, dessen Umwandlung das Erdbeben verursacht, Schlüsse ziehen.

Der Einfluß des Druckes auf den Schmelzpunkt.

Die Einwirkung des Druckes auf den Schmelzpunkt ist von R. BUNSEN, J. THOMSON, A. BATELLI, J. FERCHÉ, L. E. VISSER, E. H. AMAGAT, B. DANA, C. BARUS und G. TAMMANN studiert worden; letzterer hat die einschlägigen Methoden besonders ausgebildet.² Für Silikate existieren nur Untersuchungen von C. BARUS.

Nach der Formel (p. 3)

$$\frac{dT}{dp} = (V - V_1) \frac{T}{q}$$

kann man auch die Schmelzpunkte tiefer liegender Schichten berechnen.

C. BARUS³ hat den Wert $\frac{dT}{dp}$ bei Diabas experimentell bestimmt und 0.019 bis 0.027, im Mittel 0.025 gefunden. Es ist aber kaum anzunehmen, daß bei zunehmendem Druck der Schmelzpunkt so sehr stark steigt, während die Formel mit dem C. BARUSSchen Werte eine starke Zunahme ergeben würde; jener Wert dürfte daher zu hoch sein.

¹ Über die Änderungen des Aggregatzustandes bei der Abkühlung eines Weltkörpers. Petersb. Akad., April 1903, p. 7. — ² Siehe die neuere Literatur bei G. TAMMANN, Kristallisation und Schmelzen, p. 185. — ³ Phil. Mag. 35, 1893.

Lage der Schmelzpunkte bei hohem Druck bei verschiedenen Silikaten.

Einschlägige direkte Versuche liegen nicht vor. Aus der Analogie mit anderen Substanzen¹ wird man aber zu schließen haben, daß die Schmelzpunkte nicht gleichmäßig bei allen Mineralien steigen — denn Unterschiede zwischen Alvin, Quarz, Albit würden sich bezüglich des Wertes $\frac{dT}{dp}$ ergeben —, daß aber doch keine sehr großen Unterschiede sich ergeben werden, was auch mit der Erstarrungsfolge stimmt, die ja, den Gesteinen nach zu urteilen, sich bei hohem Drucke wenig ändert (Quarz vielleicht ausgenommen). (Vergl. Nachtrag.)

R. BUNSEN glaubte, daß die Verrückung des Schmelzpunktes der Silikate mit dem Druck auch bei verschiedenen Substanzen quantitativ sehr verschieden sei, und daß daher auch die Ausscheidungsfolge der Mineralien unter Druck, also in den sogen. Tiefengesteinen, durch die verschiedene Verrückung der Schmelzpunkte beeinflusst werden kann; wir wissen aber jetzt durch die Arbeiten H. AMAGATS, G. TAMMANNs u. a., daß diese Unterschiede bei vielen anderen Körpern sehr gering sind. Allerdings liegen Versuche bei Silikaten nicht vor und könnten dieselben immerhin etwas größer sein als bei anderen Körpern.

Es ist aber nicht sehr wahrscheinlich, daß bei den Silikaten der Wert von $\frac{dT}{dp}$ viel schwankt, vor allem ist in der Formel der Wert für T nicht sehr verschieden, denn die Werte der Schmelzpunkte liegen meist zwischen 1150—1300°; auch die Schmelzwärme q ist, soweit sich dies aus der geringen Zahl von Messungen behaupten läßt, nicht sehr verschieden, sie schwankt zwischen 90—130 g cal., am meisten dürfte noch $V - V_1$ differieren.

Da also $V - V_1$ bei verschiedenen Magmen etwas verschieden ist, so werden sich auch kleine Verschiedenheiten für $\frac{dT}{dp}$ ergeben. Würde der für $\frac{dT}{dp}$ erhaltene Wert auch für tiefere Schichten maßgebend sein, so müßte bei einer Tiefe von 150 km der Schmelzpunkt des Diabases von 1100° auf ca. 2000° anwachsen, aber es ist wahrscheinlich, daß der Schmelzpunkt nicht in jenem Verhältnisse steigt und demnach bei 150 km wohl der Schmelzpunkt ein viel niedrigerer ist, vielleicht nur 1400°; nach der uns allerdings unbekannten Wärmeprogression im Erdinnern ist es immerhin wahrscheinlich, daß weit über 150 km festes Magma nicht mehr existieren kann, eine bestimmte Grenze ist aber nicht fixierbar.

Ob für alle Silikatmagmen der Wert derselbe ist, ist also ungewiß, kleinere Schwankungen dürften vorkommen. Genaue Bestimmungen von $V - V_1$ sind schwer durchführbar. Ich² habe die Dichte verschiedener geschmolzener Silikate im flüssigen Zustand durch die Schwimmmethode zu bestimmen versucht, um den Nachweis zu führen, daß nicht, wie F. NIES und andere behaupteten, die Dichte im flüssigen Zustand größer sei als im festen, was übrigens C. BARUS durch genaue Bestimmung bei einem Diabas nachgewiesen hatte; trotzdem dieser Forscher³ nachgewiesen hatte, daß Diabas mit einer Volumenausdehnung von 3,5 % schmilzt, fahren viele Geologen fort, die Kontraktion des Volumens der Silikate⁴ beim Schmelzen als erwiesen anzunehmen; die Theorie des Vulkanismus von A. STÜBEL beruht auf dieser Annahme, deshalb stellte ich jene Versuche an,⁵ welche zwar mit Fehlern behaftet sind, denn da das spezifische Gewicht der Schwimmkörper nicht bei 1100°, sondern bei 20° bestimmt ist, ergeben sich Unterschiede von 0—2 %, diesen stehen aber die im entgegengesetzten Sinne laufenden Fehler

¹ G. TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen, p. 170. — ² N. J. f. Miner. 1901, I. — ³ Phil. Mag. 35, 1893, p. 173. — ⁴ Vergl. G. TAMMANN, Kristallisieren u. Schmelzen p. 48. — ⁵ Der Einwand mancher Geologen, daß sich die Verhältnisse bei höheren Drucken ändern, ist hinfällig, da diese Änderung nur jenseits des zum maximalen Schmelzpunkt gehörigen Druckes möglich wäre, also in sehr bedeutenden Tiefen.

gegenüber, welche daraus resultieren, daß die Gase die Schwimmkörper in die Höhe treiben und daß infolge der vielleicht teilweise durch mangelnde Netzung herbeigeführten Bildung einer hohlen Kugelschale sogar ein etwas schwererer Körper in der Flüssigkeit schwimmt.

Aus den sich aufhebenden Fehlern resultieren daher Werte, die von den gefundenen nicht viel abweichen werden, daher sich ein merkbarer Unterschied zwischen dem Volumen des Kristalls und dem Volumen der dünnflüssigen Schmelze ergibt.¹

	Spezifisches Gewicht des festen Körpers	Spezifisches Gewicht des flüssigen Körpers	Differenz
Augit . . .	3,3	2,92	0,38
Limburgit . .	2,83	2,55—56	0,27
Ätnalava . .	2,83	2,58—2,74	0,17
Vesuvlava . .	2,84	2,68—2,74	0,13

Untersuchungen über die Änderungen des spezifischen Gewichtes von Gesteinen beim Schmelzen sind schon vor vielen Jahren ausgeführt worden, alle ergaben übereinstimmend eine Verminderung von 3—10 %. Eine Ausnahme existiert nur für Obsidian, welcher Gase enthält. Würde er solche nicht enthalten, so wäre sein spezifisches Gewicht vor und nach dem Schmelzen dasselbe, da er ja bezüglich seines amorphen Zustandes sich nicht verändert.

Der maximale Schmelzpunkt und der demselben entsprechende Druck.

Von größter Wichtigkeit für die vulkanischen Erscheinungen ist die Lage des maximalen Schmelzpunktes; bei dessen Temperatur und bei dem derselben entsprechenden Druck muß die (p, T) -Kurve ihre Richtung ändern und gegen die p -Achse einbiegen; $V - V_1$ wird negativ und der Schmelzpunkt nimmt ab. Es wäre von großem Interesse zu wissen, bei welchem Druck etwa der einem Druck von 1 Atm. entsprechende Schmelzpunkt wiederkehren würde. Wir haben aber kein Mittel, um diesen Punkt direkt zu bestimmen und könnten nur aus dem Verhalten anderer Körper Schlüsse ziehen.

G. TAMMANN hat bei Dimethyläthylkarbinol den Druck, der dem maximalen Schmelzpunkt entspricht, erreicht, er betrug 4750 Atm. Bei Kohlensäure würde der Punkt bei 13 000 kg, bei Chlorcalciumhydrat bei 10 000 kg pro qcm liegen. Bei der großen Kompressibilität des Magmas dürfte der Druck ein bedeutend höherer sein, er kann aber ebenso gut bei 40 000 als bei 100 000 Atm. liegen; der maximale Schmelzpunkt kann daher bei einem Silikat vom Schmelzpunkte 1100°, ebenso bei 1300° als auch bei 2000° liegen und in einer Tiefe von 150—370 Kilometern.² Ich halte es aus geologischen Gründen für wahrscheinlicher, daß er eher in tieferen Schichten zu suchen ist.

Nach G. TAMMANN³ kann die Abhängigkeit des Schmelzpunktes t vom Druck p durch die Formel

$$\Delta t = ap - bp^2$$

wiedergegeben werden, wobei a für verschiedene Stoffe um ungefähr 0,02 und b um ungefähr 0,000 001 schwankt; daraus würde sich der maximale Schmelzpunkt bei zirka 40 000 Atm. ergeben, was einer Gesteinsschicht von zirka 150 km entspricht.

Allgemeine Form der Schmelzkurve.

G. TAMMANN⁴ hat bei vielen Körpern bis zu sehr hohem Drucke die Schmelzkurve und das Zustandsdiagramm bestimmt. Dasselbe gibt die Gleich-

¹ Vergl. A. DALY, Americ. Journal 1903. — ² C. DOELTER, Z. Physik des Vulkanismus. Wiener Akadem., Sitz.-Ber. CXII, 1903. — ³ Oder $t_p = t_{p=1} + a(p-1) - b(p-1)^2$. — ⁴ l. c., p. 36 u. Petersburger Akad. Ber. 1903.

ichtskurven, auf denen der Stoff in je zwei Aggregatzuständen existieren kann, n der Druck und die Gleichgewichtstemperatur geändert werden. In bei- ender Figur 49 bezeichnen nach G. TAMMANN:

1. die Dampfspannungskurve der Flüssigkeit ab ;
2. „ „ „ „ Kristallart I, bc ;
3. „ „ „ „ „ II, cd ;
4. „ Schmelzkurve der Kristallart I, bef ;
5. „ „ „ „ II, fgp ;
6. „ Umwandlungskurve der Kristallarten I zu II, cf .

Die Punkte b , c , f sind Tripelpunkte. Bei dem Punkte c tritt bei der stallisation keine Volumänderung ein, in dem Punkte g ist die Schmelzwärme Stoffes Null.

G. TAMMANN hat auch die Lage der Dampfspannungskurven der isotropen difikation gegen die Schmelzkurve und die Tripelpunkte c , b besprochen. In b

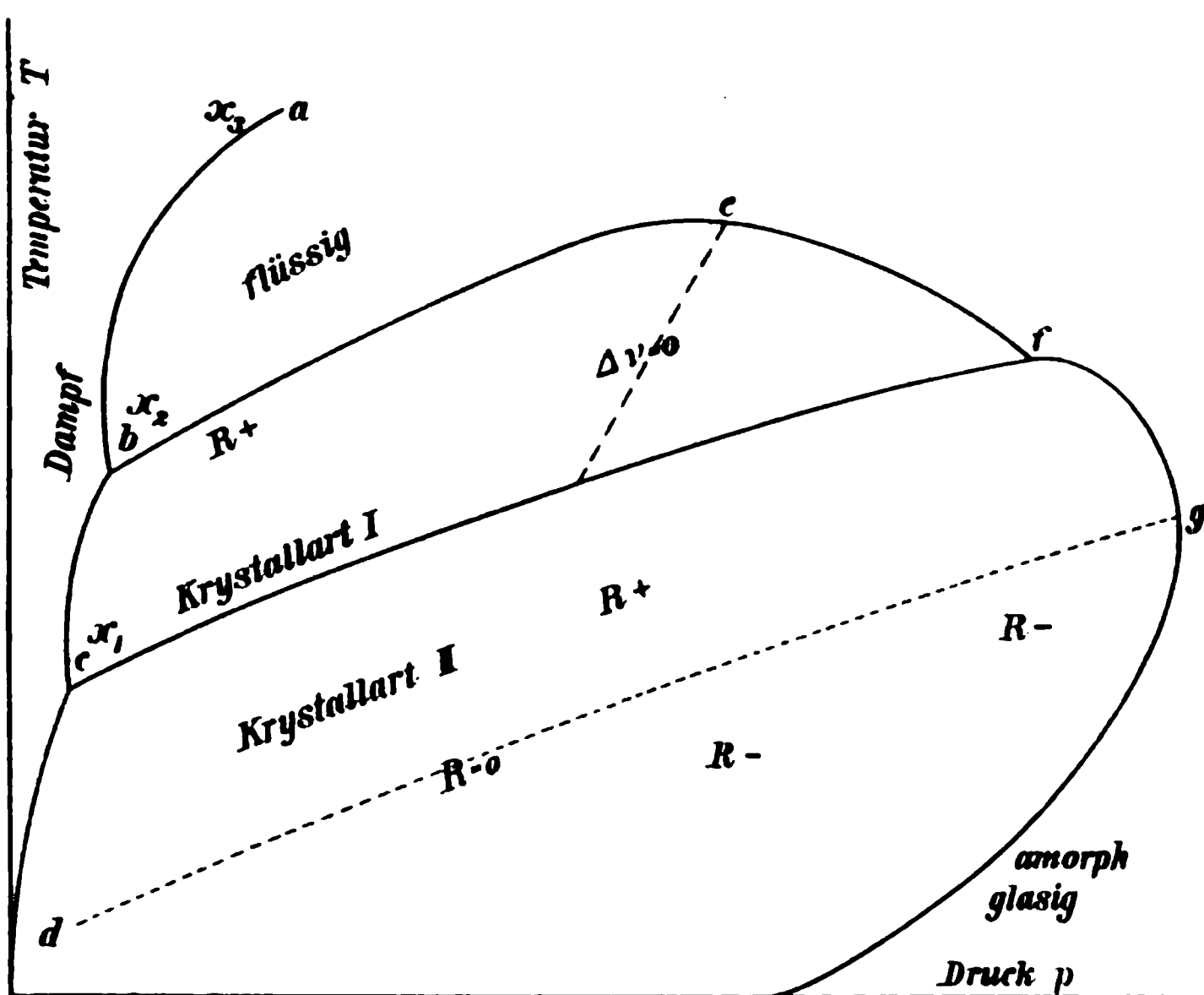


Fig. 49.

Dampf, Flüssigkeit, Kristallart miteinander im Gleichgewicht. Ich gebe hier Diagramm G. TAMMANNs und verweise auf dessen Abhandlung.

Dieses Diagramm hat besonderes Interesse unter der Voraussetzung, daß im Erdinnern polymorphe Umwandlungen vollziehen könnten. Wir haben aber sehen, daß diese Erscheinung nicht eine allgemeine ist, da nur wenige Silikate Polymorphie neigen (namentlich in der Pyroxen- und Amphibolgruppe treten polymorphe Modifikationen auf).

G. TAMMANN geht von der Voraussetzung aus, daß ein kritischer Punkt bei isotropen Phasen möglich ist, wird die eine Phase anisotrop, so kann ein solcher Punkt auf der Gleichgewichtskurve nicht auftreten, weil sonst ein kontinuierlicher Übergang von dem isotropen Zustand in den Kristallzustand durch den kritischen Punkt realisierbar wäre. (Über die Frage, ob negative Schmelzwärmen möglich sind und ob die Schmelzkurve eine in sich geschlossene Kurve ist, siehe G. TAMMANN.)¹

¹ l. c., p. 30. Über die Möglichkeit eines zweiten Schmelzpunktes bei Silikaten siehe dort p. 34.

Wenn wir die Form der Schmelzkurve, soweit uns überhaupt möglich verfolgen und vom Hypothetischen absehen, so werden wir, da wir nicht wissen ob es negative Schmelzwärmen gibt, die Schmelzkurve nicht mit Bestimmtheit eine geschlossene darstellen können und lieber die Form, welche H. W. BAKER ROOZEBOOM gibt, adoptieren. (Fig. 50.)

Form der Schmelzkurve des vulkanischen Magmas.

Da das Magma kein homogener Körper ist, so läßt sich eine richtige Schmelzkurve nicht geben, aber es ist immerhin von Wichtigkeit, zu untersuchen wie dieselbe ungefähr ausfallen könnte. Dies hängt von der Lage des normalen Schmelzpunktes ab und habe ich, je nachdem man den korrespondierenden Druck mit 50 000 oder mit 100 000 Atm. annimmt, zwei Varianten gezeichnet (Fig. 51.)

Temperatur der Vulkanherde.

Aus der Bildung großer Olivine oder Leucite in der Lava läßt sich Schluß ziehen auf die Maximaltemperatur eines Vulkanherdes.¹ Nehmen

$\frac{dT}{dp} = 0.025$ an; für Leucit ist $T = 1320^\circ + 273^\circ$, bei einem Druck von 7500 entsprechend einer Tiefe von 28 000 m würde man den Schmelzpunkt des Leucits mit 1500° berechnen; die Temperatur muß also, da die Leucite nicht geschmolzen sind, unter derselben gewesen sein. Da aber das Magma des Vesuvs, dessen Schmelzpunkt bei 1 Atm. höchstens 1100° ist und bei 7500 Atm. höchstens zirka 1300° trägt, korrodierend wirkt, wenn es etwa $100-200^\circ$ unter seinem Schmelzpunkt steht, so müßten die Leucite stark korrodiert sein, was nicht der Fall ist. Man kann in Übereinstimmung mit Beobachtungen der Natur die Temperatur der Vulkanherde auf $1400-1600^\circ$ bestimmen, wahrscheinlich eher weniger; sie nicht sehr hoch ist, geht auch daraus hervor, daß sich unter den Vulkangasen während der Eruption CO_2 , aber nicht CO findet; wäre die Temperatur sehr hohe, so müßte sich nach den Daten LE CHATELIER² durch Dissoziation von Kohlensäure doch etwas Kohlenoxyd bilden.

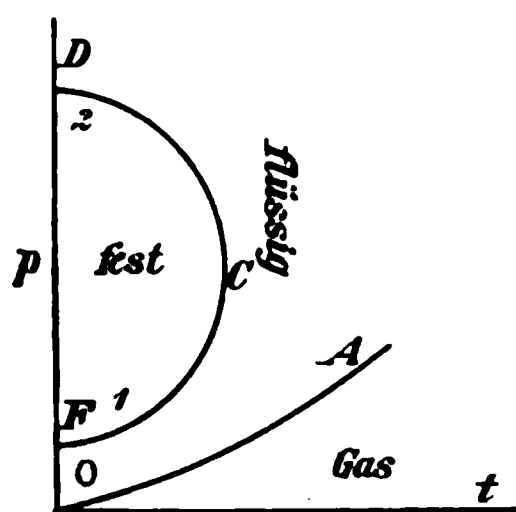


Fig. 50.

Bei obiger Berechnung ist aber wahrscheinlich der Wert von $\frac{dT}{dp}$ zu

angenommen.

Einfluß der Gase.

Das Magma ist mit Gasen imprägniert, worauf namentlich G. TSCHERMAK, E. REYER³ und E. SUESS aufmerksam machten, nachdem schon E. FOULKE 1834 auf die Wichtigkeit des Freiwerdens von Gasen beim Erstarren der Lava aufmerksam gemacht hatte. Diese Gase spielen bei Aufsteigen des Magmas eine wichtige Rolle, da sie die höheren Schichten durchschmelzen wie eine Lötlampe; aber auch beim Erkalten des Magmas unter Druck wirken die Gase, wenn sie frei werden.

Bei der Kristallisation eines Silikatmagmas wird viel Wärme entwickelt, was den Gasdruck ändern kann, und dies kann bewirken, daß bei der Abkühlung eines Magmas im Moment des Festwerdens wieder eine kleine Eruption, nur

¹ C. DOELTER, Sitz.-Ber. Wiener Akad. 1903, CXII. — ² Z. f. phys. Chem. 2, 782. — ³ Physik der Eruptivgesteine. Wien, 1877, siehe dort die Literatur.

e Gaseruption, eintreten kann; auch die sogenannten Hornitos, sekundäre etc. entstehen auf diese Art. Es kann übrigens auch bei fallender Temperatur Druck des im Magma eingeschlossenen Gases steigen,¹ da z. B. die Dampfkurve von Silbernitrat und Wasser ein Maximum zeigt; bei hohen Temperaturen wird Salz bei fallender Temperatur auskristallisieren und der Dampf teigen. Bei Chlorcalcium $\text{CaCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ liegt das Maximum der Tension 5°; wenn dieses Salz sich oberhalb dieser Temperatur abkühlt, so steigt die Tension.² Das Magma, welches mit Gasen, insbesondere mit H_2O imprägniert ist, läßt sich vielleicht damit vergleichen. Unrichtig wäre es aber, auf diesem Wege einen sehr bedeutenden Druck, der vielleicht sekundäre Krater oder Explosionskrater, zu erzeugen vermag, eine Theorie der vulkanischen Erscheinungen aufzubauen und in den Grund für letztere zu suchen wie BAUR³ tut.

Was die Beschaffenheit des Erdinnern anbelangt, so dürfte in einer Tiefe, von 150 bis 200 km (die richtige Zahl könnte nur bei Kenntnis der Wärmeverhältnisse im Erdinnern festzulegen werden) eine plastische, aber äußerst zähe Masse anzunehmen sein. »Diese Masse besitzt etwa die Eigenschaft von Asphalt bei hoher Temperatur oder von Glas besitzen, sich gegen plötzlich deformierende Kräfte als sehr hart wie feste Körper erweisen und zerbrochen werden, sehr langsam unter anhaltenden Kräften aber nachgeben, sich wie wahre Flüssigkeiten, aber mit merklich geringer Fluidität verhalten.« (ARRHENIUS.⁴)

V. ARRHENIUS⁵ hat auch auf die Wichtigkeit des Wassers bei vulkanischen Eruptionen hingewiesen und sucht in diesem das treibende Element des Vulkanismus; es steht dies aber im Widerspruch mit den neueren geologischen Untersuchungen. Nach Bildung eines Vulkanes mag das oberflächliche Wasser, indem es in das Magma Zutritt hat, eine Rolle spielen und namentlich zur Erneuerung vulkanischer Eruptionen beitragen, aber die Hauptmasse des aus Vulkanen ausströmenden Wasserdampfes stammt nicht aus dem Meere,⁶ sondern aus dem Erdinnern.

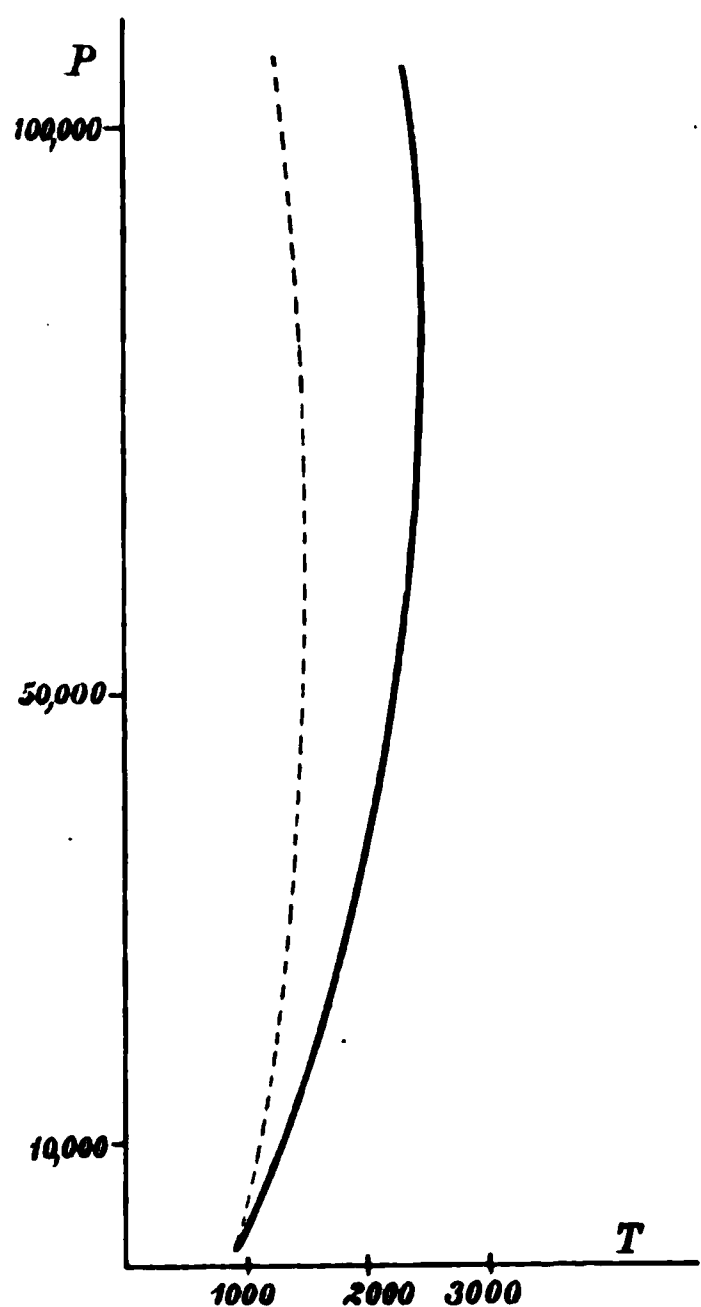


Fig. 51.

Schmelzdruckkurve des Magmas.

Energieisobaren von Basalt und Diabas.

V. C. ROBERTS-AUSTEN und A. W. RÜCKER⁷ haben kalorimetrische Untersuchungen an einem Basalt und C. BARUS⁸ an Diabas ausgeführt und zwar durch Erhitzen des auf eine bestimmte Temperatur gebrachten Gesteins im Kalorimeter. Die spezifische Wärme des Basaltes wurde für 1200°—0° mit 0.290, die des Diabases mit 0.263 bestimmt. C. BARUS fand die spezifische Wärme des Gesteins höher im flüssigen als im festen Zustande. Es wäre jedenfalls von

E. BAUR, Chemische Kosmographie, 1903; E. WEINSCHENK, Gesteinskunde, 1902, 22. — VAN'T HOFF, Vorlesungen I, p. 34. — ³ Chemische Kosmographie, 1903, p. 86; E. WEINSCHENK, Gesteinskunde. — ⁴ Kosmische Physik. I, p. 277. — ⁵ Geolog. Fören. Stockholm 1900. Wiener Akad. 1903, Bd. CXII, p. 704; E. SUSS, Verh. Ges. d. Naturf., Karlsbad 1903, ⁷ Phil. Mag. 32, 1891, p. 353. — ⁸ Ebd. 35, 1895, p. 296.

größeren Vorteile gewesen, wenn solche Untersuchungen an Feldspat und ausgeführt worden wären als an Gesteinen, welche aus mehreren Mineralen und aus Glasbasis bestehen; letztere ist, wie aus meinen Bestimmungen geht, leicht schmelzbar und verhält sich jedenfalls anders als die Minerale, außerdem löst sie die anderen Bestandteile: Magnetit, Augit, Plagioklas, noch lange ungeschmolzen in der Schmelzlösung verharren. Infolgedessen wie G. TAMMANN bemerkt, die Energieisobare der Schmelze zu steil verläuft oder die spezifische Wärme des Flüssigen zu hoch ausfallen, weil in der Schmelze ein Teil der Schmelzwärme mit eingeht. Vielleicht dürften während des Schmelzprozesses auch zwischen der Glasbasis und den Feldspäten, Augiten, etc. Reaktionen unterlaufen. Da die Schmelzwärme des Diabases bei 750° und des Basaltes bei 460° durch den Nullwert gehen, so müßten nach G. TAMMANN die Energiedifferenzen der geschmolzenen und kristallisierten Gesteine erhebliche negative Werte zeigen. (Fig. 52.)

Dann müßten die Schmelzwärmen dieser Silikate bei hohen Temperaturen Vorzeichen wechseln und wir kämen zu dem den Erfahrungen und Beobachtungen an Silikaten

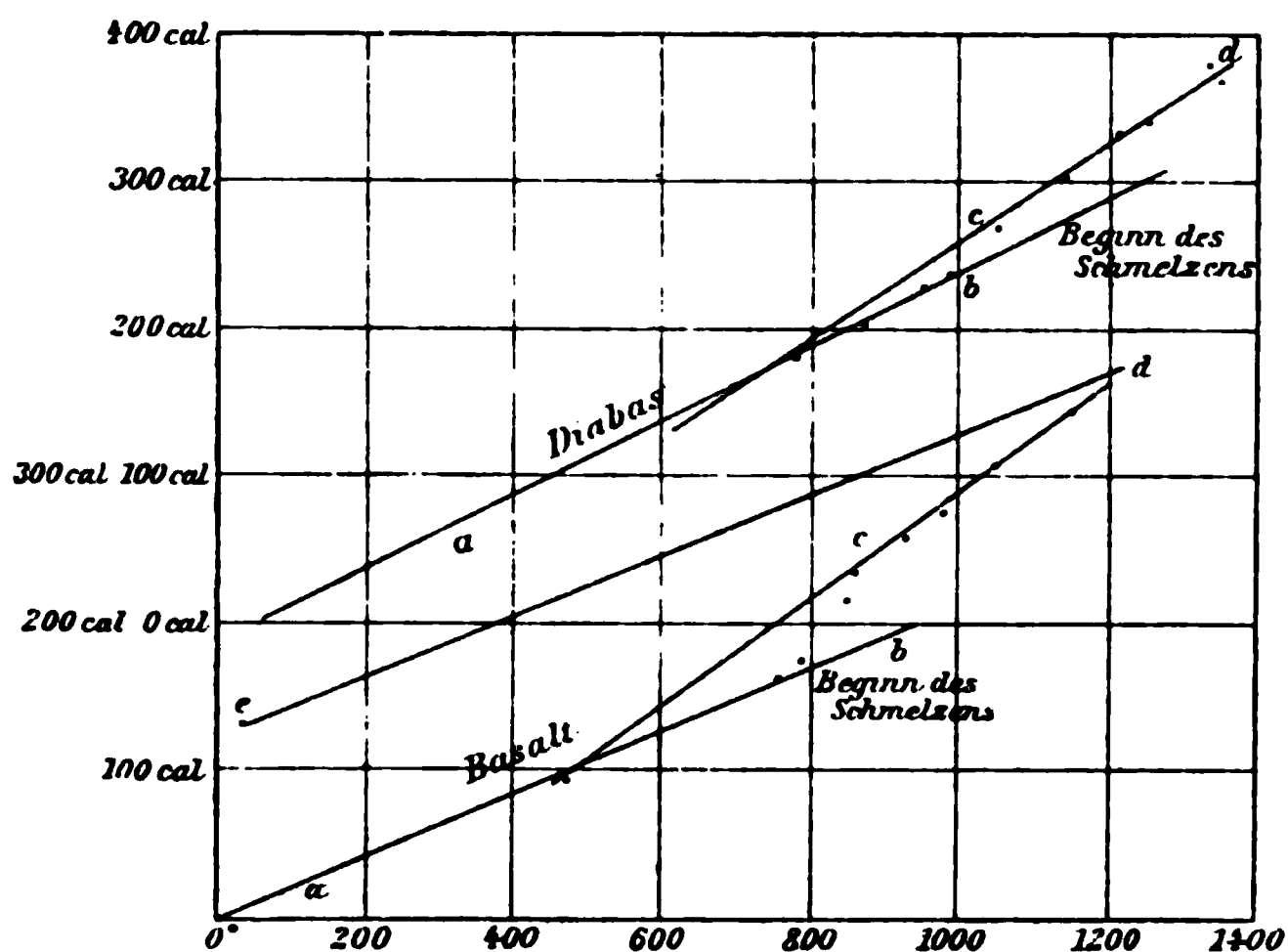


Fig. 52.

sprechenden Tatsachen, daß das an Silikaten weniger reaktionsfähig und als das kristalline wäre. Jedenfalls aber durch das Vorhandensein der Glasbasis im Basaltbild getrübt. G. TAMMANN hat nun die Lösungsenergie des geschmolzenen Basaltes in Fluorwasserstoff um 130 g.-cal größer gehalten als die des kristallisierten, während dem Diagramm

W. C. ROBERTS-AUSTEN und A. W. RÜCKER dieselbe Energiedifferenz mit entgegengesetzten Vorzeichen sich ergeben würde. Die Schmelzwärme des Basaltes würde nach G. TAMMANN bei 800° doppelt so groß sein, als jenen Autoren; die Isobare des flüssigen Basaltes $c-d$ weist auf den Punkt, an dem die Energiedifferenzen werden bei 0° positiv. Meiner Ansicht könnte sie vielleicht noch höher sein. Immerhin ist die Übereinstimmung der von diesen Forschern angewandten Basalte auch noch fraglich, die Ansicht von W. C. ROBERTS-AUSTEN kann aber kaum aufrecht erhalten werden.

Spezifische Wärmen von Granit und verschiedenen Basalten hat A. BARTOLI bestimmt (siehe C. LANDOLTS Tabellen); für Basalte fand er zwischen $167-200^{\circ}$ Werte von 0.26 bis 0.28. Für die spezifische Wärme und Schmelzwärmen von Schlacken siehe J. H. L. VOGT, Silikatschmelzlösungen I u. II (vergl. auch Nachtrag).

Die Schmelzpunkte, richtiger Erweichungspunkte von Gesteinen wurden von A. SCHERTEL und mir ausgeführt. Verschiedene Feldspatarten schmelzen zwischen $1000-1100^{\circ}$, Leucitlava vom Vesuv zwischen $1100-1150^{\circ}$, Diabas, Monzonit bei $1100-1150^{\circ}$, Phonolith bei $1100-1150^{\circ}$ Punkt, bei dem alle Bestandteile flüssig sind, liegt aber höher. Dies gilt

oben erwähnten Versuche bei Schmelzen von Diabas und Basalt, es noch ungeschmolzene Bestandteile über 1200° vorhanden gewesen sein. auch jedenfalls die Schmelzwärmen von C. BARUS zu nieder gefunden da immer Gemenge von Glas und Kristallen vorlagen.

Kapitel XV.

Bildung der kristallinen Schiefer. Umbildung von Sedimenten durch Pressung.

Wir haben uns nun mit den physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten, zur Erklärung der Schieferbildung herangezogen werden können, zu fassen; nimmt man an, daß die kristallinen Schiefer aus Sedimenten und Eruptivgesteinen durch Dynamometamorphose, d. h. durch gebirgsbildende Kräfte entstanden sind, eine Ansicht, welche allerdings nicht von allen geteilt wird, so haben wir uns zu fragen, unter welchen Verhältnissen die Metamorphose eintreten konnte.

Was das chemische Gleichgewicht bei kristallinen Schieferen anbelangt, so bemerkt F. BECKE,² daß alle Bestandteile dieser Gesteine im Gleichgewicht stehen, daher gibt es auch keine Differentiation, da vorhandene Unterschiede ausgeglichen werden. Vergleicht man die Schiefergesteine mit den Eruptivgesteinen, so findet man, daß der Titanaugit der letzteren in ersteren bei derselben Temperatur nicht bestandfähig ist und daß das molekulare Gemenge zerfällt in eine Mischung von Titansäure (Rutil). Nach F. BECKE läßt sich das Vorhandensein der homogenen molekularen Gemenge in den Eruptivgesteinen, ihr Fehlen in den Schieferen so auffassen, als ob im Übergang aus dem magmaartigen Zustand in den starren nicht der metastabile Zustand, sondern der nächstbeständige erreicht wird. Alle Bestandteile der Eruptivgesteine sind allerdings, wie wir sahen, zu verschiedenen Perioden gebildet worden und es wird dort, wenn auch auch solche geben, die im Gleichgewicht sich befinden, wie andererseits Feldspate mancher porphyroider Granitgneise sich nicht gleichzeitig bildeten, aber im allgemeinen und großen ist die erwähnte Ansicht richtig.

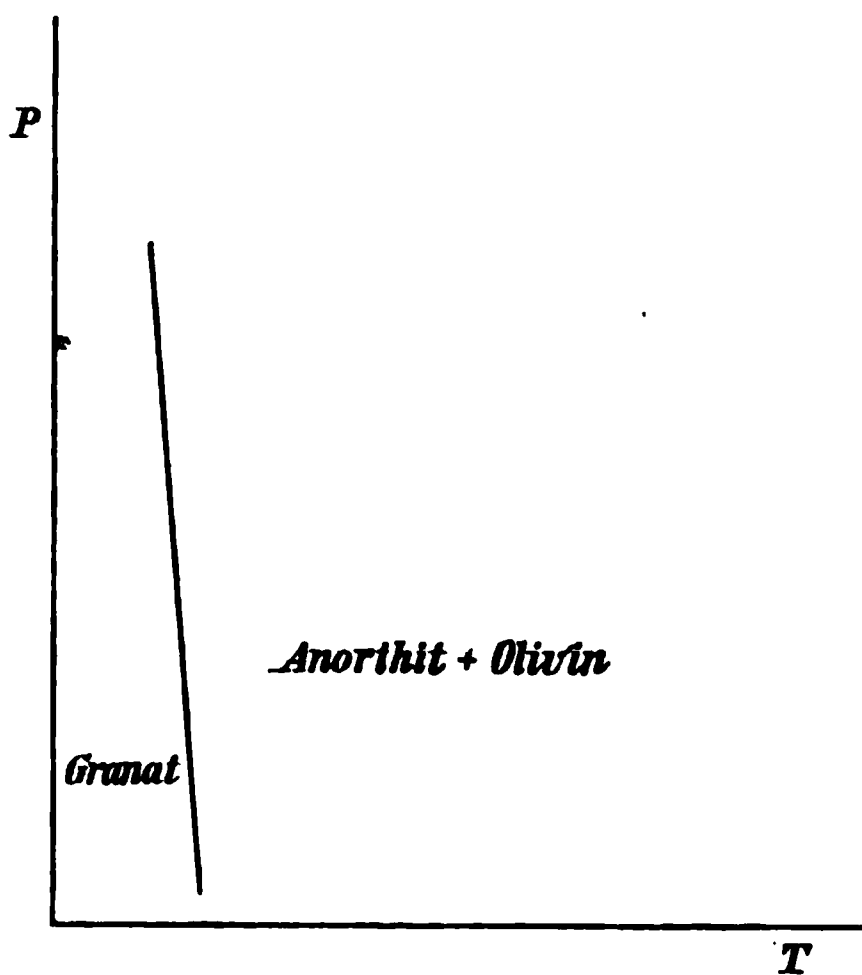


Fig. 53.

Identität der chemischen Zusammensetzung von Eruptivgesteinen und Schiefergesteinen.

Viele Analysen wurde festgestellt, daß viele Schiefergesteine in ihrem chemischen Bestand mit entsprechenden Erstarrungsgesteinen identisch sind. Versuche, welche ich 1884, K. SCHMUTZ,³ K. BAUER⁴ und in letzter Zeit auch⁵ 1904 ausführten, zeigen, daß viele Schiefer, welche umgeschmolzen

E. WEINSCHENK, Grundzüge der Gesteinskunde 1902, 134 (vgl. Nachtrag). — ⁴ Denkschriften der Wiener Akademie 1903. — ³ N. J. f. Min. 1897, II. — ⁴ Ebd., Beil.-Bd. XII, 1904, Bl.-Bd. XIV, 152.

wurden, Erstarrungsprodukte geben, die natürlichen Eruptivgesteinen vollkommen ähnlich sind. So ergab die Umschmelzung von Eklogit einen Augit-Androsit, Amphibolit ergab einen plagioklashaltigen Pyroxenit. Gneis ergab bei der Umschmelzung Leucitkristalle, der umgekehrte Vorgang kann bei hohen Drücken stattfinden.

F. BECKE hat durch Gleichungen gezeigt, wie die Bestandteile der kristallinen Schiefer durch Umwandlung in die der Erstarrungsgesteine übergehen können. Als typisch möchte ich die Umwandlung des Granats betrachten (Fig. 52).

Aus seinem Schmelzfluß kann man Granat nicht erhalten, er zersetzt sich in Anorthit, Olivin, Augit (und vielleicht in ein melilithartiges Mineral oder Meionit). Auch durch Impfen mit einem schwerer schmelzbaren isomorphen Granat gelang es mir nicht, Melanit aus seiner Schmelze zu erhalten, dies kann nur durch Zusatz von Chloriden, die den Schmelzpunkt erniedrigen, erreicht werden, wie A. GORGE zuerst gezeigt hat. Dasselbe Resultat wird auch vielleicht durch Pressung möglich sein; wird Granat gepreßt, so wird sein Schmelzpunkt erniedrigt (vergl. p. 16) und die Möglichkeit der Ausscheidung ist vorhanden. Die Reaktion¹



ist reversibel, in der Richtung von rechts nach links erfolgt sie bei Temperaturerniedrigung und Druckerhöhung, in der entgegengesetzten Richtung bei Temperaturerhöhung und bei Atmosphärendruck (vergl. Fig. 53).

Die Temperaturerniedrigung kann durch Schmelzmittel oder Wasser erfolgen; experimentell können wir durch Zusatz von CaCl_2 , MnCl_2 , MgCl_2 Granat herstellen, da, wie es scheint, eine Temperaturerniedrigung von 200° unter dem Schmelzpunkt von zirka 1100° genügt. Aus dem geologischen Verhalten können wir immerhin schließen, daß Pressung in der Natur mitgewirkt haben dürfte.

Ebenso wäre die Zersetzung des Glaukophans in Nephelin und Albit anzuführen, die Gleichung ließe sich schreiben:



in der Richtung nach rechts geht die Reaktion durch Temperaturerhöhung vor sich, in der entgegengesetzten bei Pressung. Ähnlich wäre die Umwandlung des Prehnits u. a.

Es können aber weit kompliziertere Reaktionen vor sich gehen, wobei die Summe der Bestandteile eines Eruptivgesteines gleich ist der der Bestandteile des Schiefergesteines.²

Plastizität der Gesteine.

H. TRESCA³ zeigte, daß unter höheren Drucken nicht nur Eis, sondern auch Metalle plastisch werden und aus weiten Öffnungen fließen können. A. HENRI führte in die Geologie die Anschauung der latenten Plastizität für die einer vertikalen Belastung unterliegenden Gesteine und die bruchlose Umformung ein. Man hat daher in der Erdrinde zwei Stufen angenommen, eine solche der Umformung mit Bruch (Kataklyse) und eine tiefere Region der bruchlosen Umformung. G. TAMMANN⁴ hat die Versuche H. TRESCAS aufgenommen und Messungen der Ausflußgeschwindigkeit vorgenommen.

G. TAMMANN⁵ folgert aus den Versuchen über die Ausflußgeschwindigkeit kristallinischer Stoffe, daß das Fließen derselben nicht durch eine vorübergehende Schmelzung bedingt wird, sondern daß die Plastizität, die reziproke innere

¹ C. DOELTER, Chem. Mineralogie p. 183. — ² F. BECKE, l. c. — ³ Mém. prés. à l'Institut 1868, 1872. — ⁴ Kristallisieren und Schmelzen, p. 163. — ⁵ l. c., p. 180.

ung, eine den Kristallen eigentümliche Eigenschaft ist; sie wächst unter der deformierenden Kraft und mit steigender Temperatur und erreicht in der Nähe der Schmelzkurve hohe Beträge.

Wenn man daher bei der Dynamometamorphose außer hohem, einseitigem Druck noch eine Temperaturerhöhung annimmt, werden die Erscheinungen der Plastizität leichter verständlich, da einseitiger Druck den Schmelzpunkt erniedrigt, je näher man diesem kommt, um so größer ist die Plastizität. Stoffe, welche bei Temperaturen weit von ihrem Schmelzpunkt nicht plastisch erscheinen, werden wahrscheinlich in der Nähe der Schmelzkurve.

F. BECKE ist der Ansicht, daß die Umformung weniger durch mechanische Plastizität als durch chemische Vorgänge, Auflösung und Kristallisation, hervorgerufen wird. Zur Auflösung und Kristallisation zieht F. BECKE das in kleinen Hohlräumen in den Bestandteilen vorhandene oder auf den kapillaren Räumen zwischen

Gemengteilen zirkulierende Wasser heran. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß einseitiger Druck nicht immer bei Schieferungen eingetreten sein dürfte, und kann Plastizität auch bei allseitigem Druck erfolgen, bei langsam aber anhaltend wirkenden Kräften.

Ähnliche Ansichten, daß das unter Druck zirkulierende Wasser durch chemische Vorgänge metamorphosierend wirkt, hat auch C. R. VAN HISE geäußert (N. J. f. Min. 1904, I. Bd. 9). Er unterscheidet zwei Zonen, in der ersten oberen macht die Druckwirkung stärker geltend, in der unteren mehr die Temperatur.

Einige Versuche bei Marmor.

FR. ADAMS und H. NICHOLSON¹ haben abgeschliffene Marmorzylinder in eng anliegende Eisenmäntel eingeschlossen und ihrer Längsachse nach gedrückt. Sie erhielten tonnenförmige Druckpräparate. Es wurde ein Druck von 13 000 Atm. angewandt; bei gewöhnlicher Temperatur war wenig Veränderung zu beobachten, bei 270—352° während 124 Tagen zeigte sich blättrige Struktur. Die Körner zeigten Zwillingsstreifung. Es ist wahrscheinlich, daß Kalkspat unter Druck bei höherer Temperatur plastischer wird, es stimmt dies mit der von G. TAMMANN beobachteten Regel.

F. RINNE² hat Versuche über Umformung von Marmor unter allseitigem Druck gemacht; dieselben besagen, daß bei den Versuchen die Bedingungen rein mechanischer Umformungen nicht erreicht waren. Die Veränderungen des Kalksteins beruhen vielfach durch Translation oder Gleiten hervorgebracht sein.

Bei Quarz führt dagegen die geringste Einwirkung mechanischer Kräfte zur Zerkümmerung; man kann daher das Verhalten bei Marmor nicht auf den Quarz übertragen, noch auf ein entsprechendes Gestein wie Gneis übertragen.³ O. LEHMANN berichtet die Erscheinung, daß Quarzkristalle um unversehrte Feldspatkristalle herumgewachsen waren, durch Bildung einer enantiotropen Form während der Deformation.

W. SPRING gelang es, bei einem Druck von 5000 Atm. ohne Temperaturerhöhung ein trockenes Gemenge von Schwefelpulver und Kupferspänen in schwarzen kristallisierten Kupferglanz Cu_2S umzuwandeln. Andere Körper haben aber sogar bei 20 000 Atm. ergeben, daß eine molekulare Umwandlung, z. B. bei Calciumkarbonat und Kieselsäure, nicht eintritt. Stäbe aus amorphem PbS , Ag_2S , FeS u. a. m. unterworfen einer Pressung von 10 000 Atm. unterwarf, zeigten keine Spur einer Umwandlung. Ob die Metalle, wie E. WEINSCHENK⁴ meint, zu jenen Körpern

¹ Phil. Transaction of the Royal Society of London 1901, 195, 363. — ² Derselbe hat auch die Plastizität des Steinsalzes unter allseitigem Druck bewiesen. (N. J. f. Min. 1904, I.) — ³ E. WEINSCHENK, Centralbl. f. Min. 1902, 161. Heranzuziehen sind auch die Versuche G. DAUBRÉES (Geolog. experim.), um die Verdrückungen in gefalteten Sedimenten nachzuahmen. O. MÜGGE erhielt durch ein ähnliches Verfahren bei Diopsid oft gar kein Resultat, andere Male Zerkümmerung allein; in den wenigsten Fällen bildeten sich Zwillinge. (N. J. f. Min. 1886, I, 188.) — ⁴ Petrologische Zeitschrift, p. 136.

gehören, die im flüssigen Zustand ein kleineres Volumen annehmen, daher hohem Druck Schmelzpunktserniedrigung zeigen, ist keineswegs sicher, bisher dies nur von Wismut bekannt.

Verhältnis der Körper bei Pressung.

Wir haben früher bei Betrachtung des vulkanischen Magmas erfahren, Druck den Schmelzpunkt der Mineralien erhöht und daß bisher nur zweinahmen von dieser Regel bekannt sind, Wismut und Wasser. Nehmen wir an, daß ein Kristall einseitig gedrückt oder gezogen wird, so wird ein geteiliges Verhalten beobachtet.

Wenn man von dem Gleichgewicht fest-flüssig ausgeht, so ist es von Interesse zu untersuchen, wie sich dasselbe gestaltet, wenn nur eine Phase einem hohem Druck unterliegt.

W. OSTWALD¹ bezeichnet mit Pressung den mittels halbdurchlässiger Scheidewände ausgeübten besonderen Druck, um ihn vom allgemeinen Druck unterscheiden. »Das Wort soll an die Wirkung der gewöhnlichen Obst- oder Weinpresse erinnern, bei der der feste Teil des Preßgutes einen Druck erfährt, während die Flüssigkeit frei austreten kann.« Durch die Pressung wird die wirkliche Konzentration der Flüssigkeit vermehrt, woraus folgt, daß ihr Dampfdruck zunimmt.

Vor allem müssen wir die physikalischen Gesetze bezüglich des Verhaltens der Körper unter solchem ungleichförmigem Druck kennen lernen; dies wird in der Natur namentlich auch dort von Wichtigkeit sein, wo flüssige und feste Massen in Berührung sind, deren verschiedene Teile verschiedenen Drücken unterworfen sind.

Alle festen Körper erleiden durch Pressung eine Schmelzpunktserniedrigung, gleichviel ob sie unter Volumvermehrung oder Volumverminderung schmelzen.

Es seien V_1 und V_2 die spezifischen Volumina der festen und flüssigen Phase, dP_1 und dP_2 die zugehörigen Druckvermehrungen, damit beide Phasen im Gleichgewicht bleiben, so ist

$$\frac{dP_1}{dP_2} = \frac{V_2}{V_1}.$$

Wenn unter irgend welchen gemeinsamen Bedingungen zwei Phasen eines Stoffes im Gleichgewichte sind und der Druck auf die eine Phase vermehrt wird, so muß zur Erhaltung des Gleichgewichts auch der Druck auf die zweite Phase vermehrt werden, und die Druckvermehrungen verhalten sich umgekehrt wie die spezifischen Volumina der Phasen.²

Betrachten wir den Fall, daß wir feste und flüssige Massen miteinander in Berührung haben, deren verschiedene Teile verschiedenen Drücken unterworfen sind, solche Fälle sind in der Natur möglich, und namentlich bezüglich des Gleichgewichts zwischen Wasser und Eis ist diese Frage von J. THOMSON aufgeworfen worden. Nehmen wir den Fall, daß der feste Körper in der Flüssigkeit gepresst wird. Aus den Ausführungen W. OSTWALDS³ ergibt sich, daß die Druckvermehrung der einen Phase eine solche bei der zweiten zur Folge hat.

Wird ein fester Körper dem Pressdrucke P unterworfen und ist p der Dampfdruck bei gleichförmigem Druck, π derjenige der gepressten Phase, v und φ die Volumina gleicher Mengen des festen Körpers und des Dampfes, so ist

$$\frac{\pi - p}{P - p} = \frac{v}{\varphi}.$$

¹ Siehe W. OSTWALD, Allg. Chem. II (2), p. 378. — ² H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM, Heterogene Gleichgewichte I, p. 214. — ³ Allg. Chem. II, 2, 363.

Wenn v und φ der Wert der Molekularvolumina statt der spezifischen Volumina eingesetzt wird, so ist $\varphi = \frac{RT}{p}$ und wenn p gegenüber P vernachlässigt wird, so ist die Formel

$$\frac{\pi - p}{p} = \frac{Pv}{RT}.$$

Für Eis muß die Pressung 11,5 Atm. betragen, um den Dampfdruck um Prozent zu erhöhen.

Die relative Dampfdruckvermehrung $\frac{\pi - p}{p}$ ist bei konstanter Temperatur proportional der Pressung P und dem Molekularvolum v der gepreßten Phase.

Sind Eis und Wasser bei Atmosphärendruck im Gleichgewicht und wird ein weiterer Druck von einer Atmosphäre auf das Eis allein ausgeübt, so kann das Gleichgewicht dadurch erhalten werden, daß man auf das Wasser einen Überdruck von 1,09 Atm. ausübt, weil $V_{\text{Eis}} = V_{\text{Wasser}} \times 1,09$. Betrachten wir die Dampfdruckkurven, so ist, wenn nur die eine Phase dem Druck P unterworfen ist, bei Stoffen wie Wasser das Molekularvolumen der Flüssigkeit das kleinere, bei anderen jedoch umgekehrt.¹

Daraus folgt, daß im ersten Fall der Schmelzpunkt erniedrigt, im anderen erhöht wird, wenn fest und flüssig beide dem höheren Druck unterworfen werden. Es folgt ferner:

»Die Erniedrigung des Gefrierpunktes der festen Phase, wenn diese allein geübt wird, verhält sich zu der Gefrierpunktsänderung bei gemeinsamem Druck das Volum der festen Phase zu der Volumänderung beim Gefrieren.«

Folgende graphische Darstellung, die ich W. ROOZEBOOMS Heterogenen Gleichgewichten² entlehme, zeigt den Einfluß auf den Schmelzpunkt, wenn nur eine Phase gedrückt wird. l_0, S_0 (Fig. 54) sind die Dampfdruckkurven der flüssigen und festen Phase, a der Schmelzpunkt, l_p, S_p die erhöhten Dampfdruckkurven, wenn die flüssige oder die feste allein dem Drucke P unterworfen ist. Das Molekularvolum im flüssigen Zustand ist dann das größere (umgekehrt bei Wasser), der Schmelzpunkt wird dann von a bis b erhöht,

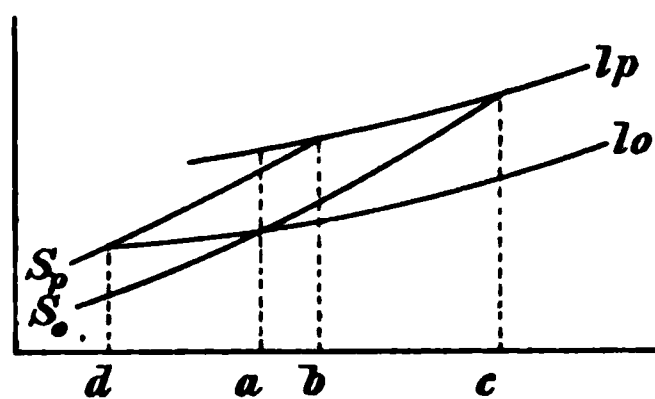


Fig. 54.

wenn beide unter höheren Druck gelangen; wenn nur die Flüssigkeit gepreßt wird, wird er bis c erhöht, wenn nur die feste Phase gepreßt wird, wird er bis d erniedrigt.

Nach LE CHATELIER³ ist der Einfluß des ungleichförmigen Druckes sehr mächtig und er bildet die Hauptursache des Zusammenbackens von natürlichen Eis- und Schneemassen. Das durch Schmelzung der gepreßten festen Teile entstandene Wasser friert sofort in den leeren Zwischenräumen, da die aus der Presse austretende Flüssigkeit überkaltet und Keime vorhanden sind. Die Zwischenräume werden sich so lange mit Eis füllen, bis das Wasser nicht mehr fließen kann. Ähnliches könnte auch bei anderen Mineralien, namentlich in der Schiefergesteine, eintreten, doch ist es nicht wahrscheinlich, daß feste Teile bis zu ihrem Schmelzpunkte gebracht werden. Wir sehen also, bei gemeinsamem Druck steigt der Schmelzpunkt; Pressung auf die feste Phase erniedrigt ihn unter allen Umständen, auch wenn der Körper unter Volumvermehrung nilzt, was ja, wie wir wissen, bei fast allen Körpern der Fall ist.⁴ Leider ist bei allen diesen Erörterungen das Eis herangezogen, bei welchem aber

¹ H. ROOZEBOOM, Heterogene Gleichgewichte I, p. 214. — ² p. 215. — ³ Z. f. physik. IX, 1892, 744 — ⁴ Vergl. W. OSTWALD, Allg. Chem. II, 378.

ROOZEBOOM, Physik.-chem. Mineralogie.

auch durch gleichförmigen Druck der Schmelzpunkt erniedrigt wird. Für geologische Zwecke wären aber Berechnungen und Versuche an einem Körper, der das gegengesetzte Verhalten bezüglich der Volumveränderung beim Schmelzen wie Eis, notwendig.

Nehmen wir an, daß bei den anderen Mineralien der Wert der Schmelzpunktserniedrigung eher kleiner sein wird als bei Eis, so würden wir einer gewaltigen Pressung bedürfen, um den Schmelzpunkt des Minerals zu erreichen. Dieser Fall dürfte nur dann eintreten, wenn wir gleichzeitig das Gestein in bedeutende Tiefe versetzen, daß zu der Pressung höhere Temperatur tritt, als in die tieferen Teile der Erdrinde. Aber ein zweiter Faktor könnte eher die Erklärung der Umkristallisierung herangezogen werden: die Veränderung der Löslichkeit.

Erhöhung der Löslichkeit durch Pressung.

Da Erniedrigung des Schmelzpunktes wieder mit Erhöhung der Löslichkeit Hand in Hand geht, so kann die Wirkung der Pressung auch zur Erhärtung von Steinsalz, Gips, Calcit herangezogen werden.

Nach W. SPRING¹ wirkt auch gleichförmiger Druck in derselben Richtung durch Schmelzpunktserniedrigung und Löslichkeitserhöhung, aber nur, wenn Schmelzen oder Lösung mit Volumverkleinerung verknüpft ist.

H. LE CHATELIER² hat einen wichtigen Versuch angestellt, indem er während acht Tagen unter einem mittleren Druck von 200 kg pro Quadratcentimeter festes Chlornatrium und Natriumnitrat in Berührung mit ihren gesättigten Lösungen zusammenpreßte. Man erhält Stücke, deren Bruch und Ansehen in dünnen Platten völlig an Steinsalz und weißen Marmor erinnern. Auch Marmor und Quarzsandstein könnte auf diese Weise aus Kalk resp. Sand entstanden sein, ebenso Quarzite. Diese Vermehrung der Löslichkeit durch Pressung kann auch bei Schiefergesteinen eine wichtige Rolle gespielt haben.

Schon viel früher hatte W. SPRING³ Versuche angestellt und gefunden, daß bei Kompression die Körper sich wie halbflüssige verhalten und plastisch werden. Bei Calciumkarbonat waren die Versuche weniger befriedigend (vergl. Nachtrag).

W. SPRING hält daher chemische Reaktionen im festen für möglich, wie er bei einem festen Gemenge von Baryumsulfat und Natriumkarbonat, welche im Verhältnis 1:3 gemengt worden waren, bei dem Drucke von 6000 Atmosphären Baryumkarbonat erhielt und ebenso auch die Reversibilität der Reaktion zeigte; es ist aber gerade dieser Versuch anfechtbar, da doch kleine Mengen von Feuchtigkeit vorhanden sein konnten (Bull. Acad. roy. de Belgique (2) 49, 1880) (soc. géol. de Belgique 29, 1902); auch E. GUILLEAUME hält Reaktionen für möglich (Congrès intern. de Physique I, 1900, 432), was O. LEHMANN bezweifelt. Nach ihm erklärt sich die Schieferstruktur dadurch, daß feine kristalline Blättchen bei Deformation der Masse im weichen Zustande aus mechanischen Gründen sich parallel strecken. Vergl. auch G. A. DAUBRÉE, Versuche durch Pressung von Ton (Experimentalgeologie); ferner vergl. G. SPEZIA, Atti accad. Torino, 31, 1896, 15.

Wirkung von einseitigem Zug und Druck auf den Schmelzpunkt.

Die Erniedrigung des Schmelzpunktes findet nicht nur durch Pressung, sondern auch durch Zug statt. E. RIECKE⁴ hat den Fall eines Kristalles betrachtet, der mit einer Kraft P_a parallel der Achse a gepreßt oder gezogen wird; ist T

¹ Z. f. phys. Chem. II, 532 und IX, 1892, 744. — ² Z. f. phys. Chem. 1892, p. 335. Über die Abspaltung von Kristallhydratwasser durch Pressung vergl. J. H. VAN'T HOFF, Bildung ocean. Salzablagerungen I, 65, Braunschweig 1905; Z. f. physik. Chem. 45, 298, 1903. — ³ Z. f. phys. Chem. II, 535. — ⁴ E. RIECKE, Ann. d. Phys., N. F. 54, 1895, 731.

absolute Schmelztemperatur, q die Schmelzwärme, ω sein spezifisches Volumen, ϵ_a der Elastizitätsquotient parallel der Kristallachse a , so ist die Schmelzpunktsenkung:

$$\Delta T = -\frac{1}{2} \frac{\omega T}{q \epsilon_a} P_a^2.$$

Berechnungen der wirklichen Schmelzpunktserniedrigung, sowie direkte Beobachtungen fehlen bisher; nur bei Wasser wurde die Erniedrigung berechnet.

Bezüglich der Schmelzpunktserniedrigung durch Zug und Druck sagt LEHMANN: Beobachtet sind derartige Umwandlungerscheinungen bis jetzt nicht, falls also die Wirkung überhaupt auftritt, kann sie nur eine so minimale sein, daß sich hierdurch der Unterschied der Löslichkeit kristallisierter und amorpher Körper nicht erklären läßt, selbst wenn man annimmt, daß in letzteren beträchtliche elastische Spannungen vorhanden seien. (Flüssige Kristalle 220.)

Inwieweit der E. RIECKESche Satz auf die natürlichen Verhältnisse Bezug hat, ist schwer zu sagen, um so mehr, als der quantitative Einfluß der komprimierenden Kraft sehr klein zu sein scheint. Bei Eis berechnet E. RIECKE

$$\Delta t = -0,0000036$$

pro 1 kg der pro 1 qcm wirkenden Kraft P_a . Experimentell ist der Satz noch nicht geprüft und wir wissen jedenfalls nicht, wie sich etwa bei Silikaten diese Schmelzpunktserniedrigung stellen würde und ob eine bedeutende Erniedrigung folgt. Immerhin ist sie denkbar und wir würden dann bei Granat z. B. die bisher erwähnte Reaktion der Umsetzung in Anorthit und Olivin bei hoher Temperatur umkehrbar gestalten können. Ich glaube aber kaum, daß dadurch ein erheblicher Einfluß auf den Schmelzpunkt in der Natur stattgefunden hat.

G. TAMMANN (l. c. 178) hat Bedenken gegen die Ausführungen W. OSTWALDS ausgesprochen, er betont noch, daß nach E. RIECKE (siehe oben) auch Zug den Schmelzpunkt erniedrigt, daß aber auch der Einfluß des Druckes viel kleiner sei, als W. OSTWALD annahm. Aus der RIECKESchen Formel kommt er zu dem Schluß, daß, damit Gleichgewicht bestehen kann, einer Druckänderung im Kristall eine gleiche Druckänderung in der Schmelze folgen müsse, und man komme zu dem bekannten Satze, »daß wenn ein Stoff in zwei Phasen vorhanden ist, als Gleichgewichtsbedingung neben der Gleichheit der Temperatur notwendig die Gleichheit des Druckes in allen Punkten des Systems bestehen muß, auch wenn sich demselben irgendwelche feste, halbdurchlässige Wände befinden sollten.«

Eine Schwierigkeit der Anwendung liegt auch darin, daß die Berechnung RIECKES sich nur auf Deformation eines homogenen Stoffes bezieht; es ist daher nicht sicher, ob sie für nicht homogene Körper etwa bei einem gemengten, aus mehreren Substanzen bestehenden Gesteine nicht abzuändern wäre. Um aber auf den Schmelzpunkt wirksam zu sein, müßte das Gestein schon eine hohe Temperatur besitzen, also in tieferen Schichten der Erde gelegen sein; dann könnte der Fall, wie bei Granat gedacht, eintreten, etwa bei einem Eruptivgestein, welches noch heiß gepreßt würde, wie bei der Piëzokristallisation. Eine andere Wirkung in den kristallinen Schiefergesteinen dürfte eher dem zirkulierenden Wasser zuzuschreiben sein und sich so ableiten lassen, wie wir es bei den Versuchen von L. LE CHATELIER sahen.

Die Konsequenz des LE CHATELIER-RIECKESchen Prinzipes wäre nach F. BECKE, daß in gepreßten Gesteinen die Tendenz bestehen muß, Lücken zwischen den Gemengteilen auszufüllen. Er gibt eine gute Erklärung für die Kompaktheit der kristallinen Schiefer, durch welche diese Klasse in auffallenden Gegensatz gerät zu den körnigen Massengesteinen, denn Pressung ist ein Hauptfaktor der Metamorphose, nicht nur, weil durch Pressung die Gemengteile zermalmt werden und

die Berührungsfläche zwischen festen Teilen und Lösung vermehrt und vergrößert wird, sondern weil die Pressung nach dem LE CHATELIER-RIECKESCH-Prinzip im starren Gestein nebeneinander Stellen von Lösung und von Kristallisation erzeugt und so chemische und Kristallisationsprozesse in Gang bringt, unter den vorhandenen Druck- und Temperaturverhältnissen ohne Pressung mit unendlicher Langsamkeit von statten gegangen wären.

Molekularvolumina der Bestandteile der Schiefer.¹ Wichtige Resultate erhält man bei dem Vergleich der Mineralien der kristallinen Schiefer und der Eruptivgesteine, wenn man die Molekularvolumina der Mineralien vergleicht. Man darf aber nicht diese für sich vergleichen, da ja über die Polymerisation beim Übergange in den festen Zustand wenig wissen, daher haben Mineralien mit einfachen Formeln kleines Molekulargewicht. Durch den Vergleich der Molekularvolumina einzelner Mineralien käme man zu falschen Resultaten.

Dagegen kann man zu wichtigen Vergleichen kommen, wenn man Mineralumwandlungen durch gewöhnliche empirische, analytisch-stoichiometrische, d. h. sogenannte »hylotrope« Gleichungen darstellt und die Molekularvolumina auf beiden Seiten vergleicht, wie es zuerst F. BECKE getan: Plagioklas + Orthoklas wandeln sich in Albit, Zoisit und Quarz um, womit eine Verkleinerung des Gesamtvolumens verbunden ist. F. BECKE hat dies für die Umwandlung der Gemengteile vieler Massengesteine in entsprechende Schiefergesteine bewiesen.

Ebenso habe ich bei der Umwandlung von Granat im Schmelzflusse die Gleichung erhalten $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{Ca}_2\text{SiO}_4$.²

Vergleicht man die Molekularvolumina auf beiden Seiten, so erhält man links 129, rechts $101 + 51$.³

Als wichtigste Gesetzmäßigkeit bei der Bildung der Bestandteile der kristallinen Schiefer ist daher das Volumgesetz zu nennen, wonach sich solche Verbindungen bilden, welche das kleinste Volumen einnehmen. Diese Regel wurde zuerst von R. LEPSIUS aufgestellt, von F. BECKE³ näher begründet und entwickelt. In den Laven ist oft das entgegengesetzte Bestreben zu erkennen und insbesondere die zuerst aus »trockenem« Schmelzfluß ausgeschiedenen Verbindungen haben, wie wir früher sahen, z. T. das größere Volumen. F. BECKE hat gezeigt, daß bei der Umwandlung aus Gabbro in Eklogit sich Verbindungen ergeben, welche kleineres Molekularvolumen haben, ebenso bei der Umwandlung von Diabas in Amphibolit und in vielen anderen Fällen.⁴

F. BECKE unterscheidet bei der Anwendung des Volumgesetzes zwei Tiefenstufen; früher schon unterschied man mit A. HEIM zwei Stufen, die der bruchlosen Umformung, eine untere Tiefenstufe über welcher jene mit Bruchfaltung liegt. Er unterscheidet jedoch zwei Stufen, welche verschiedene Temperaturen besitzen. In der tieferen wirkt die Erdwärme, Wärme wirkt aber dem Volumgesetz entgegen, in der oberen Stufe beherrscht das Volumgesetz die Mineralbildungen; in dieser treten wasserhaltige Mineralien auf, während in ersterer der Hydroxylgehalt der Verbindungen unter Bildung von Wasserdampf verloren geht. Demnach bilden sich in der unteren heisseren Tiefenstufe hauptsächlich Granat, Olivin, Cordierit, Anorthit, Biotit, Pyroxen, dagegen in der oberen kalten Stufe Antigorit, Chlorit, Muscovit, Zoisit, Epidot, Albit; gemeinschaftlich sind Hornblende, Quarz, Turmalin, Staurolith, Titanit, Rutil.

F. BECKE hat auch das Kristallisationsvermögen der verschiedenen Bestandteile der kristallinen Schiefer angegeben, die Feldspate, Quarz, Calcit stehen in

¹ E. LEPSIUS war der erste, welcher darauf hinwies, daß bei der Umkristallisierung der Mineralien in Schiefergesteinen das Molekularvolumen der neu entstehenden Mineralien stets kleiner ist, als das derjenigen, aus welchen es hervorgegangen. — Vergl. Z. d. d. geol. Ges. 1893, 530. Geologie von ATTICA, Berlin 1893. — ² Centralbl. für Miner. 1903, p. 609. — ³ N. J. f. M. 1896, II, 182. — ⁴ Denkschriften d. Wiener Akad. 1903, LXXV, p. 28.

er Linie, Titanit, Rutil, Eisenglanz, Turmalin, Granat, Staurolith, Disthen in der Linie. Die Vorstellungen von P. CURIE¹ über die Ursache der Ausbildung von Kristallflächen lassen sich hier anwenden. In der Regel sind bei diesen Mineralien Spaltflächen als Kristallflächen ausgebildet, da ersteren vermutlich ein Minimum der Oberflächenenergie zukommt. Da die von F. BECKE aufgestellte Reihenfolge nach abnehmender Kristallisationskraft auch eine solche nach abnehmender Dichte darstellt, so macht er es wahrscheinlich, daß die Grundursache die dichte Scharung der Moleküle ist und daß jene Mineralien Kristallformen annehmen, welche die dichtest gescharten Moleküle besitzen; es entstehen die Kristallflächen, welche die dichteste Anordnung von Molekülen besitzen. Sie entsprechen den Spaltflächen, welche die kleinste Oberflächenenergie zeigen; Gletsche fehlen ganz. Dagegen kommen solche in Schmelzen vorwiegend vor, allerdings ist bemerkbar, daß auch bei Schmelzen die zuerst gebildeten Körper ein größeres Kristallisationsvermögen, z. B. Korund, Olivin, Spinell, schwerer schmelzen, als die leichten zuletzt gebildeten Verbindungen, Quarz, Orthoklas, Albit (vergl. p. 111).

Beachtenswert ist auch die Korngröße bei der Ausbildung der Schieferstruktur. Daß die Löslichkeit eines Körpers von der Korngröße abhängt, ist schon seit längerer Zeit bekannt. W. OSTWALD und G. HULETT² haben dies in einigen Fällen näher erforscht. Während der Umformung eines Körpers wird die Korngröße vergrößert; wir wissen dies bei der Umformung des Marmors und Natriumsalzes, bei Übergang von Schnee zu Eis, und ähnliches dürfte bei der Umwandlung der kristallinen Schiefer eintreten.

R. LEPSIUS hat die Vergrößerung durch Temperaturschwankungen erklärt. Die größeren Körner wachsen nach dem Prinzip von P. CURIE (vergl. Kap. XVIII, p. 189) auf Kosten der kleineren. Es hängt dies wiederum mit der verschiedenen Löslichkeit bei verschiedener Korngröße zusammen.

In dem demnächst erscheinenden Werke U. GRUBENMANN'S³ (ich verdanke der Freundlichkeit des Autors Einsicht in die Korrekturbogen) wird die Wirkung des einseitigen Druckes (Pressung oder nach C. R. VAN HISE⁴ »Stress«) näher geschildert. Die Wirkung des Stress ist teils eine mechanische, teilweise liegt sie in der Anregung und Begünstigung der chemischen und mineralischen Gesteinsumformung; erstere erfolgt, wenn die Möglichkeit zu seitlichem Ausweichen relativ groß und wenig Lösungsmittel vorhanden oder niedrige Temperatur herrscht. Der gelindeste Grad mechanischer Einwirkung ist der Verlust des Kohäsionszusammenhanges der Mineralien, der stärkste die Kataklase, welche Schieferung entwickelt. Die zweite Umformung bedeutet Neuordnung der Substanz zumeist unter Stoffaustausch mit der nächsten Umgebung, vermittelt durch das Lösungsmittel. An Stellen stärksten Druckes lösen sich die Stoffe wieder auf und setzen an Stellen schwächsten Druckes sich wieder ab. Durch solche minimale Stoffverschiebungen gibt das Gestein scheinbar einer Pressung direkt nach, als ob es plastisch wäre, während in Wahrheit nur geringste Quantitäten der Substanz sich lösen, umlagern und wieder ausscheiden. So kommen die bruchlosen Umformungen zu stande. Es würde sich also nicht um eine vollständige Plastizität handeln, sondern nur um die einzelner Bestandteile.

Es scheint mir jedoch, daß hierbei weniger die Formel E. RIECKES für deformierte homogene Kristalle, sondern besser die Löslichkeitsvermehrung heranzuziehen ist. Einseitige Spannung kann nur lokal eintreten, da sich der einseitige Druck bald in allseitigen verwandelt. Bei Gegenwart der flüssigen Phase wird dann die Pressung im Sinne W. OSTWALDS und LE CHATELIERS die Löslichkeit

¹ Vergl. Kap. XIX, p. 189. — ² Z. f. physik. Chem. XXXIV, 1900, 495; XXXVII, 1901, 385. — ³ Die kristallinen Schiefer, Berlin 1904. — ⁴ Bulletin of the geol. Survey of America IX.

erhöhen. Ein Zug kann zwar auch wirksam sein, aber den natürlichen nissen nach nur lokal und ganz vereinzelt.

Über die Wirkung des Stress in den drei von U. GRUBENMANN verschiedenen Tiefenstufen ist zu bemerken, daß in denselben Temperatur und verschieden sind; daneben kommt in Betracht die Art des Druckes, ob ein- oder allseitiger (hydrostatischer) Druck, und das Zusammenwirken beider. In der obersten Zone wirkt Stress am stärksten. Die Neubildungen stehen der Herrschaft des Volumgesetzes. Das reichliche Wasser begünstigt O-Komponenten; in der mittleren ist Stress vorwiegend und wirkt, unterstützt Temperatur, umkristallisierend; diese ist das Gebiet der typischen Kristallschieferung. In der tiefsten Zone ist die Temperatur sehr hoch, es besteht Tendenz zur Volumvermehrung; das LE CHATELIER-RIECKESCHE Prinzip tritt in Aktion. Charakteristisch für den Mineralbestand ist dann die Wasserkomponente und bedeutenderes Molekularvolumen.

Was die Struktur der Schiefergesteine anbelangt, so möge hier auf die schönen Versuche G. DAUBRÉES durch Pressung verwiesen werden, ebenso die von G. KICK.

In bezug auf Plastizität wären noch Versuche nötig, denn bei verschiedenen Mineralien scheinen große Unterschiede zu herrschen. Nach O. LEHMANN ist die Plastizität eines Kristalls nach verschiedenen Richtungen in hohem Grade veränderlich.¹ Eine der Dynamometamorphose entgegengesetzte Theorie der Schieferbildung ist die E. WEINSCHENKS, wonach die Schiefer einem eingepressten Magma ihre Entstehung verdanken (Piëzokristallisation)² und der Kristallmetamorphose unter Druck (vergl. Nachtrag).

Kapitel XVI.

Sublimation.

Wenn ein Körper durch Temperaturerniedrigung aus dem gasförmigen Zustand direkt in den festen übergeht, so nennt man dessen Bildung durch Sublimationsbildung. Umgekehrt, wenn ein Körper von der festen Phase direkt in die gasförmige Phase übergeht, nennt man dies Sublimation. Manche Mineralien können durch Erhitzung sublimieren. Dessen ist Bildung von Mineralien durch direkte Sublimation ohne chemische Reaktion wohl selten; so sublimiert Chlornatrium aus Laven und bildet Kristalle an kälteren Teilen, ebenso sublimieren manche andere Chloride in Kraterhöhlen.

Sehr häufig ist als Sublimationsprodukt Salmiak, dessen vulkanische Entstehung nicht aufgeklärt ist; jedenfalls ist er durch Einwirkung von Salzsäure auf stickstoffhaltige Substanzen entstanden.

Mineralbildung durch gegenseitige Einwirkung von Gasen. Viel häufiger bilden sich Mineralien durch Einwirkung von Gasen auf feste Substanzen. Schwefelwasserstoff setzt sich an der Luft in Wasser und Schwefel um, und Schwefel setzt sich ab. Schwefelige Säure und Schwefelwasserstoff setzen sich in Wasser und Wasser um.



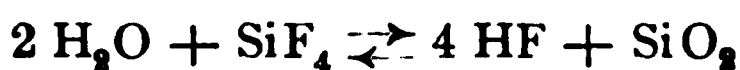
¹ Flüssige Kristalle, p. 92. Versuche der Deformation von Kristallen durch Pressung in einer Schraubenpresse, in einer Hebelpresse und durch Ausschmieden auf dem Amboss. Stets Aggregate, d. h. die ursprünglich einheitlichen Kristalle wurden zertrümmert, die Fragmente bildeten aber keine lose Zusammenhäufung, sondern eine feste zusammenhängende Masse. (O. LEHMANN, Z. f. phys. Chem., IV, 267.) — ² E. WEINSCHENK, Grundzüge der Kristallsteinskunde, 1902, 51.

Beide Reaktionen verlaufen so, daß bei Abkühlung das Gleichgewicht nach rechts verläuft. In Vulkanen tritt nach J. HABERMANN¹ Dissoziation des Schwefelstoffs von 400° an ein, wodurch Schwefel abgesetzt werden kann.

Nur wenige Vorgänge, welche durch die Einwirkung der aus dem Magma weichenden Gase, Kohlensäure, Borsäure, schwefelige Säure, Chlor- und Fluorwasserstoff, Borfluorid, auf die Silikate erfolgen, sind genauer untersucht worden.

R. BUNSEN hat solche Vorgänge pneumatolytische Mineralbildungen genannt. So wissen wir nun, daß Turmalin, Topas, Zinnerz, Quarz auf diese Weise entstehen, ohne daß bisher die Einzelheiten näher untersucht worden sind. Insbesondere fehlen Untersuchungen vom Standpunkt der chemischen Dynamik. Nur für die Quarzbildung aus Fluorsilicium ist jüngst von E. BAUR² eine solche Studie veröffentlicht worden.

G. A. DAUBRÉE erhielt bei Rotglut folgende Reaktion:



Es war anzunehmen, daß die Kieselsäurebildung bei abnehmender Temperatur der Natur vor sich geht, daß also das Gleichgewicht bei Temperaturerhöhung nach links verschiebt und umgekehrt, wie E. BAUR glaubte. Dies ist aber nicht richtig, da die künstliche Quarzbildung erst bei hoher Temperatur eintritt,

E. BAUR hat selbst durch genauere Erforschung der Systeme von Flußsäure und Kieselsäure den Nachweis geliefert, daß bei der Reaktion, nicht wie er zuerst annahm, Wärmeentwicklung eintritt, sondern daß sie mit einem kleinen Wärmeumsetzungsgrade endotherm ist.

Es ist aber kaum anzunehmen, daß die Reaktion in der Natur durch Temperaturerhöhung vor sich geht, da ja die aus den tiefen Schichten der Erde aufdringenden Gase ihre Temperatur allmählich erniedrigen. Es darf aber nicht vergessen werden, daß zwischen dem G. A. DAUBRÉESchen Versuch und dem natürlichen Prozess ein Unterschied bezüglich des Druckes existiert, bei der natürlichen Bildung bleibt der Druck unverändert gleich dem einer Atmosphäre, bei der Entstehung in der Natur geht die Bildung unter Druckverminderung vor. Eine derartige Entstehung des Quarzes unter Atmosphärendruck ist nicht möglich ohne hohe Temperatur. Bei Druckabnahme verschiebt sich nach der chemischen Gleichgewichtslehre die Reaktion in der Richtung, welche bei konstantem Druck mit Ausdehnung verknüpft wäre.

E. BAUR hat auch das Gleichgewicht, welches durch jene Formel gegeben ist, näher studiert, den Wert der Massenwirkungskonstante des Vorganges bestimmt und im folgenden Ausdruck

$$K = \frac{C_{\text{SiF}_4} \times C_{\text{H}_2\text{O}}^2}{C_{\text{HF}}^4}$$

in die indizierten C molare Konzentrationen (Mole per Liter) bedeuten, muß K einen konstanten Wert haben. Bezogen auf die mittlere Versuchstemperatur von 163° ist $K = 163.10^{-7}$, bei 270° war $K = 540.10^{-5}$.

Ich vermute, daß in der Natur der Quarz sich durch kompliziertere Prozesse bildet, als durch die G. A. DAUBRÉESche Formel sich ergeben würde, um so mehr, da die Reaktion nur sehr lokal auftritt. Wahrscheinlich sind es zuerst Dämpfe von Flußsäure und nicht von Fluorsilicium, die aufsteigen; es bildet sich dann selbst Flußsäure, welche nach der Formel



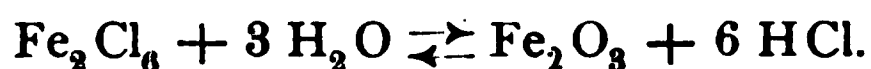
dissoziiert; bei niedriger Temperatur vermindert sich die Dissoziationskonstante

¹ V. d. naturf. Ver. Brünn 1903, 41. — ² Z. f. physik. Chem. XLVIII, 483, 1904.

der Kieselflußsäure. Jedenfalls müssen die entsprechenden Dämpfe eine komplizierte Zusammensetzung haben, auch wegen der Polymerisation der Flußsäure.

Ähnlich ist die Reaktion, die zur Bildung von Zinnerz und Rutil (TiO_2) führt; beide bilden sich in der Synthese bei Rotglut. Zinn kann in der Natur als Chlorid oder Fluorid emporgestiegen sein. Der Druck spielt hier eine große Rolle bei der Verschiebung des Gleichgewichts.

An Vulkanen, z. B. im Krater des Vesuvs, bildet sich aus Kupferchlorid und Wasserdampf Tenorit (CuO). In analoger Weise entsteht auch der vulkanische Eisenglanz Fe_2O_3 nach der Formel



Hier bildet sich das Oxyd bei Abkühlung, das Gleichgewicht verschiebt sich nach rechts bei Temperaturerniedrigung, auch diese Reaktion läßt sich leicht im Laboratorium ausführen, wie bereits L. J. GAY-LUSSAC dies getan hat.

Ähnliche Reaktionen wie die bisher geschilderten verlaufen dort, wo durch Salzsäure und Flußsäure amorphe Substanzen bei hohen Temperaturen umkristallisiert werden; es bilden sich zuerst die entsprechenden Chlor- und Fluorometalle und ihre Reaktion verläuft dann wie oben. Die Mineralisatoren spielen also hier z. T. eine andere Rolle als früher (p. 114), sie nehmen an der Reaktion teil oder aber sie scheiden nach Eintritt in eine intermediäre Reaktion wieder aus, wie bei der Korundbildung. Man kann dies aber nicht, wie J. MOROZEWICZ es tut, als katalytische Reaktion bezeichnen (siehe p. 117 die Definition der Katalyse). Wichtig ist es auch, daß durch Beimengung leichtflüchtiger Stoffe schwererer sublimierbare Körper zur Sublimation gebracht werden, was H. TRAUBE¹ zur Herstellung von Wolframaten durch Zusatz von KCl, NaCl benutzte. In der Natur finden ähnliche Vorgänge statt, so wird durch Wasser der Siedepunkt der Borsäure herabgesetzt, wodurch sich die Absätze von Borsäure erklären. Auch Silikate können sich durch Sublimation unter Mitwirkung von SiCl_4 , SiF_4 bilden (siehe auch C. R. 90, 188, ST. MEUNIER). Vieles jedoch, was als sublimiertes Silikat gedeutet wurde, ist in Hohlräumen aus Schmelzfluß entstanden.

Kapitel XVII.

Zeolithe und Hydrate.

Früher war man der Ansicht, daß die Zeolithe wie die meisten Hydrate bei verschiedenen Temperaturen eine bestimmte Anzahl Krystallwasser-Moleküle verlieren, man unterschied locker und fester gebundenes Wasser; so wurde z. B. bei Heulandit die Annahme gemacht, zwei Moleküle seien fest gebundenes Konstitutionswasser, der Rest aber Kristallwasser. Seither haben neue Untersuchungen, insbesondere von G. FRIEDEL, E. MALLARD, G. TAMMANN und F. RINNE gezeigt, daß wir in diesen Zeolithen eine merkwürdige, von den Hydraten verschiedene Körperklasse haben, was auch dazu führte, sie unter dem Namen »Körper vom Zeolithtypus« von anderen abzusondern.

Die früher erwähnte Ansicht fußte namentlich auf den älteren Untersuchungen A. DAMOURS und anderer, wonach die Zeolithe bei bestimmten Temperaturgraden diskontinuierlich Wasser abgeben, wobei die Menge der abgegebenen Grammoleküle Wasser zu der eines Grammolekül des Anhydrid in einfachem rationalen Verhältnisse steht; man nahm Phasen an, die dem Gesetz der multiplen Proportionen

¹ Centralbl. f. Min. 1901, p. 679.

n wie bei Hydraten. A. DAMOUR machte indessen die wichtige Wahrnehmung, daß Wasser von entwässerten Zeolithen teilweise wieder aufgenommen werden kann; die langsame allmähliche Wasseraufnahme war allerdings konstatiert worden,¹ aber die Meinung der Vereinigung von Anhydrid und Wasser nach molekularen Proportionen war bis zu den Versuchen von G. FRIEDEL maßgebend allgemein adoptiert. Jetzt wissen wir, daß das Wasser der Zeolithe eine andere Rolle spielt als z. B. das Wasser im Glaubersalz; es läßt sich mit dem Kieselsäuregallerten vergleichen.² E. MALLARD vergleicht daher die Zeolithe einem Schwamm.

Wir haben daher zwei Arten von wasserhaltigen kristallisierten Mineralien unterscheiden, die eigentlichen Hydrate, welche Doppelverbindungen sind, also durch Addition von zwei für sich existenzfähigen Komponenten entstanden zu sein vermocht werden können,³ und die Zeolithe, welche jedenfalls nicht mehr den Hydraten beigezählt werden können; es muß zwischen Mineralien mit Umwandlungspunkt also den eigentlichen Hydraten und den adsorptionsartigen, wasserhaltigen Mineralien unterschieden werden.

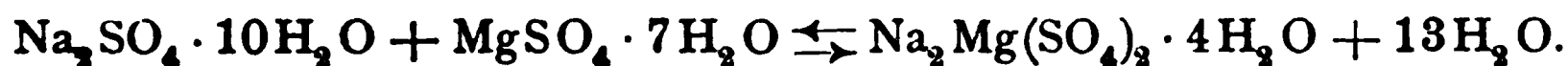
Kristallwasserhaltige Körper können bei der Auflösung mehr oder weniger ihrer Komponenten zerfallen, wie Doppelsalze, es bildet sich eine Lösung von wasserfreiem Salz plus Wasser. Das im Hydrat enthaltene Wasser wird in der Lösung vom Lösungsmittel um so leichter aufgenommen, je niedriger die Dampfspannung des lösenden Wassers ist. Die Löslichkeit des Hydrates wird durch den Zusatz um so mehr wachsen, je mehr derselbe die Dampfspannung des Wassers erniedrigt.⁴

Der Einfluß der Lösungsgenossen auf den Wassergehalt der sich abscheidenden Verbindungen gehört hierher, es handelt sich um Abscheidung verschiedener Hydrate. Der osmotische Druck und damit der Dampfdruck des Lösungsmittels ist natürlich ein anderer, wenn in der Lösung ein zweites Salz neben dem ersten vorhanden ist. Die Umwandlungspunkte von Hydraten werden durch Zusätze geändert, da beim Umwandlungspunkt der Wasserdampfdruck in der Lösung stets gleich dem über den festen Hydraten wird.⁵

Von Wert für die Erklärung geologischer Vorgänge ist es, daß durch Zusatz von NaCl der Kristallwassergehalt z. B. von Natriumsulfat (Glaubersalz) oder Gips erniedrigt wird; es bildet sich Thenardit, im zweiten Falle Anhydrit. (Vgl. W. RETGERS, N. J. f. Min. 1891, I, 276; W. SPRING und M. LUCION, Z. f. anorg. Ch. 1892, II, 195.)

Anders als Hydrate verhalten sich Adsorptionen. Der Wassergehalt des festen Stoffes ändert sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung der Gasphase. Hierdurch unterscheidet sich eine Adsorption von Wasserdampf von einem Hydrat.

Gehen wir nun zu den Hydraten über, so haben wir diese durch einen Umwandlungspunkt zu charakterisieren. Hydrate sind den Doppelverbindungen vergleichbar, d. h. es sind solche, welche durch Addition zweier sonst für sich existenzfähiger Komponenten bestehen. Bei kondensierten Systemen aus vier Phasen⁶ (vergl. Handbuch der angew. physik. Chemie: A. FINDLAY, Phasenregel und ihre Anwendungen), die sich aus mindestens drei Molekulgattungen aufbauen, existieren auch Umwandlungstemperaturen. Eine Reaktion, welche ein Doppelsalz bildet, ist z. B. die Blöditbildung



¹ Vergl. auch C. DOELTER, N. J. f. Min. 1890, I, 118. — ² J. M. VAN BEMMELEN, Z. f. anorg. Chem. 13, 233 (1896; 18, 14 u. 18 (1898); 30, 265 (1902). — ³ G. BODLÄNDER und H. TIG, Z. f. phys. Chem. 39, 1902, 597. — ⁴ H. GOLDSCHMIDT, Z. f. phys. Chem. XVII, 145, 195. — ⁵ Vergl. Handbuch d. angew. physikal. Chemie. A. FINDLAY, Die Phasenregel u. ihre Anwendungen. — ⁶ Hierbei wird die Dampfphase der Einfachheit wegen nicht mitgezählt, sondern nach J. H. VAN'T HOFF nur die »kondensierten« Phasen, d. h. diejenigen, deren Volum sich mit dem Drucke nur sehr wenig ändert.

Die vier im Gleichgewichte koexistierenden Phasen sind die drei festen Salze und die an ihnen gesättigte Lösung; die Gleichgewichtstemperatur liegt bei $21,5^{\circ}$, oberhalb derselben tritt bei Mischung der Sulfate in molekularem Verhältnis die Blöditbildung ein. Mischt man unterhalb $21,5^{\circ}$ das feine Blöditpulver mit Wasser, so erstarrt der Brei zu dem festen Gemenge beider End-sulfate. Das Schmelzen kristallwasserhaltiger Salze ist keine einfache Schmelzung, die durch Umwandlung des festen Körpers in eine Flüssigkeit charakterisiert ist, es handelt sich hier zumeist um Umwandlung des Hydrates in ein solches mit geringerem Wassergehalt nebst dessen gesättigter Lösung. Bei der Verflüssigung des Glaubersalzes haben wir drei kondensierte Phasen, festes Salz $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, anhydriertes Na_2SO_4 und gesättigte Lösung $x\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$; nach der Phasenregel existiert nur eine Temperatur (bei gegebenem Druck), bei welcher die drei Phasen, welche zu ihrer Herstellung in beliebigen Mengenverhältnissen zum mindesten die zwei Molekulargattungen Na_2SO_4 und H_2O brauchen, nebeneinander beständig sind. Die Umwandlungstemperatur liegt hier bei Atmosphärendruck bei $32,6^{\circ}$.¹

Nach J. L. ANDREAE² ist bei den Hydraten von Strontiumchlorid, Kupfersulfat und Natriumkarbonat der Dampfdruck von der Zusammensetzung innerhalb bestimmter Grenzen ganz unabhängig. Die Dissoziationsspannung kristallwasserhaltiger Salze ist diskontinuierlich abhängig vom Zersetzungszustande. Die betreffenden Hydrate geben bei der Wasserentziehung Systeme vollständigen Gleichgewichtes. Die Methoden zur Messung der Entwässerungspunkte von Hydraten sind dieselben, welche wir p. 26 bei der Bestimmung der Umwandlungspunkte polymorpher Phasen besprochen haben.

Wird nämlich ein kristallwasserhaltiges Salz systematisch entwässert unter fortwährender Bestimmung der Maximaltension,³ so zeigt sich zunächst deren Konstanz, und diese erhält sich, solange noch genügend Kristallwasser vorhanden ist, um durch Verdampfung die betreffende Tension zu liefern. Dagegen ändert sich die Sache, wo verschiedene Hydrate sich bilden, wie bei Kupfersulfat; hier erhielt A. PAREAU für die Hydrate von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bis $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 47 mm Tension, während $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bis CuSO_4 nur 4 mm aufweist. Kupfersulfat zeigt eine Reihe derartiger Hydrate. Existieren mehrere wasserärmere Hydrate, so entspricht jedem festen Phasenpaare also ein besonderer Gleichgewichtszustand und eine andere Dissoziationsspannung. Nach W. OSTWALD⁴ muß die Maximaltension über dem wasserreichen Hydrat um so größer sein, je beständiger das bei der Verwitterung sich bildende Produkt ist. Den besonderen Fall des Strychninsulfates behandelt R. BRAUNS⁵ und E. SOMMERFELDT.

Die Wasserabgabe kristallwasserhaltiger Salze bei Temperatursteigerung ist eine Dissoziationerscheinung fester Körper; die Dissoziationsspannung steigt mit der Temperatur. Bei den erwähnten Beispielen ist die Dissoziation eine stufenweise; auch die Ammoniakverbindungen der Metallchloride verhalten sich ähnlich.

Mit der Frage, wie sich die Entwässerungstemperatur eines wasserhaltigen Salzes durch isomorphe Beimengung ändert, beschäftigte sich E. SOMMERFELDT (loc. cit., p. 27). Nach ihm erniedrigt sich die Entwässerungstemperatur von $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ durch Beimengung von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; in anderen Fällen tritt Erhöhung ein. (Vgl. V. ROTHMUND, Z. f. phys. Chemie XXIV, 765, 1897.)

Wenig Interesse haben hier für uns Hydrate, wie die des Chlorcalciums, die beim Schmelzen eine völlig klare Schmelze geben; diese Schmelze gibt sowohl durch Verminderung als durch Vermehrung des Wassergehaltes Lösungen die für Temperaturen unterhalb des Umwandlungspunktes gesättigt sind.

¹ Vergl. W. NERNST, Theoret. Chem., 586; VAN'T HOFF, l. c. I, 58. — ² Z. f. phys. Chem. VII, 242, 1891. — ³ VAN'T HOFF, l. c. 51. — ⁴ Grundriss der allgem. Chem., 3. Aufl., 1894, p. 351; VAN'T HOFF, l. c., 54. — ⁵ Optische Anomalien, 1891, 315. — ⁶ VAN'T HOFF, l. c. p. 62.

Molekularhypothetische Meinungen über Kristallwasser äußert L. SOHNCKE.¹ meint, daß ein chemisches Molekül (Salz-Kristallwasser) nicht nachweisbar ist. dem kristallisierten Salz seien nur Bausteine zweierlei Art, wasserfreies Salz und Wasser, vorhanden; durch Temperaturerhöhung müsse der Kristall in die zusammensetzenden Moleküle zerfallen. Es seien aber teils Wassermoleküle, teils wasserfreie Salz-moleküle, die unregelmäßig durcheinander bewegt seien, also im Zustand einer Flüssigkeit besäßen, die Salz gelöst enthält. (Vergl. die Ansicht GROTHS im Nachtrag.)

A. E. TUTTON² bestreitet die chemische Bindung der Kristallwassermoleküle, die Annahme der Bildung molekularer chemischer Verbindungen wäre nach ihm unzulässig; er sagt »Doppelsalze sind ineinandergestellte Raumgitter der Komponenten,« was O. LEHMANN³ zu der Frage veranlaßt, wo denn die Grenze solcher Kristallwasserverbindungen zu den Mischkristallen liege.

Gehen wir nun über zu der zweiten Art wasserhaltiger kristallisierter Körper.

1899 machte F. RINNE⁴ auf die Unterschiede zwischen dem Kristallwasser in Hydraten von BaCl_2 , CuSO_4 und dem der Zeolithe aufmerksam. Sowohl bei Desmin wie bei Heulandit entsprechen den allmählichen Änderungen im Kristallwassergehalt allmähliche mit ersteren gesetzmäßig verknüpfte Änderungen im optischen Verhalten. Bei Heulandit und Desmin bildet sich, wie die Versuche zeigen, bei jeder Temperatur ein Gleichgewichtszustand heraus und können die Gewichtsverluste an Wasser alle möglichen Größen betragen, je nach den wechselnden äußeren Verhältnissen, d. h. je nach Druck und Temperatur. Siedepunkte wie bei den Hydraten fehlen.

Auch E. SOMMERFELDT⁵ unterscheidet zwei Arten von wasserhaltigen Körpern wie F. RINNE: »Entweder durchschreitet die Ausgangssubstanz bei der Entwässerung einen festen Aggregatzustand ausschließlich solche Phasen, welche dem chemischen Grundgesetze der einfachen und multiplen Proportionen gehorchen, so daß jede derselben ein kleinzahliges Multiplum eines Grammmoleküls Wasser pro Grammmolekül Anhydrid enthält, oder aber die Ausgangssubstanz durchläuft unendlich viele Phasen, die im allgemeinen keine einfache Rationalzahl für die Menge der mit einem Grammmolekül Anhydrid vereinigten Grammmoleküle Wasser ergeben.«

E. SOMMERFELDT teilt daher die kristallisierten Hydratminerale in:

1. Kristallisierte Hydrate, welche einer bis zu vollständiger Entwässerung fortschreitenden kontinuierlichen Wasserabgabe unter steter Beibehaltung ihrer Homogenität fähig sind (Zeolithe);
2. Hydrate mit Umwandlungspunkt, welche nur eine diskontinuierliche Reihe starrer Entwässerungsprodukte liefern;
3. Hydrate, welche einer kontinuierlichen Wasserabgabe für ein bestimmtes Entwässerungsintervall fähig sind, ohne jedoch ihre Homogenität bis zur völligen Entwässerung beizubehalten.

Außerdem kommen dazu die amorphen wasserhaltigen Mineralien.

Unter den Hydraten interessiert den Mineralogen besonders der Gips, welcher als Typus der Hydrate mit Umwandlungspunkt unter den Mineralien gelten kann, und dessen Hydrate in neuerer Zeit von H. VATER und ausführlich von J. H. VAN'T HOFF,⁶ E. ARMSTRONG, W. HINRICHSSEN, F. WEIGERT und G. JUST studiert wurden; das Salz CaSO_4 bildet zwei Hydrate, wovon eines $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, das andere (Gips) zwei Moleküle Wasser enthält. Die Gleichgewichtsbedingungen sind von letzteren Forschern festgestellt worden. Bei den Hydratisierungsstufen sind der Siedepunkt und der Schmelzpunkt in geschlossenem Gefäß, d. h. unter

¹ Z. f. Krist. 14, 443. — ² Z. f. Krist. 27, 278, 1896. — ³ Flüssige Kristalle, 194. — ⁴ N. J. f. Min., 1899, I, 3. — ⁵ Beiträge zur Kenntnis wasserhaltiger Mineralien, Habilitationsschrift, Tübingen 1902. — ⁶ Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. 1900 und 1901, p. 570; Z. f. phys. Chem. 45, 257, 1903.

dem eigenen Dampfdruck des Systems, wichtig.¹ Bei Gips wurde der Siedepunkt zu $101,5^{\circ}$ und der Punkt, bei welchem das Kristallwasser im zugeschmolzenen Rohr als flüssiges Wasser auftritt, mit $107,2^{\circ}$ gefunden. Über Siedepunkte des Knäpfervitriols siehe F. RINNE, N. J. f. Min. 1899, I, 11.

Hinsichtlich der Gestalt der Dampfdruckkurve (bis zur völligen Entwässerung gedacht) unterscheiden sich nach E. SOMMERFELDT jene drei Typen von Hydraten, welche für ein bestimmtes Entwässerungsintervall Phasen variabler Zusammensetzung bilden, die aber einen Umwandlungspunkt außerhalb dieses Intervalls besitzen.

1. Die Dampfdruckkurve besteht aus einem einzigen, stetig gekrümmten homogenen Stücke: Hydrate, welche kontinuierlich veränderliche feste Phasen bilden (Zeolith-Typus).

2. Die Dampfdruckkurve setzt sich aus abwechselnd horizontalen und vertikalen geradlinigen Stücken zusammen:

Hydrate, die durch das Vorhandensein bestimmter Umwandlungspunkte charakterisiert sind und lediglich feste Phasen mit atomistisch einfacher prozentischer Zusammensetzung bilden (Gips-Typus).

3. Die Dampfdruckkurve setzt sich aus stetig gekrümmten und geradlinig verlaufenden Stücken zusammen, die sich in scharf ausgeprägten Knickpunkten schneiden: Hydrate, welche feste Phasen mit kontinuierlich veränderlicher Zusammensetzung für ein bestimmtes Entwässerungsintervall bilden, außerhalb desselben aber Umwandlungspunkte besitzen (Magnesiumplatincyannür-Typus).

Bei Magnesiumplatincyannür wurde gefunden, daß man Hydrate desselben von 6.2—6.8 g-Molen Wasser in Form von klaren aber homogenen Kristallen realisieren kann; die Messungen der Dampfspannungen dieser Hydrate ergaben, daß der Dampfdruck bei Wasserentziehung kontinuierlich abnimmt.²

Der Wassergehalt der Zeolithe. — Aus dem Genannten geht hervor, daß Zeolithe nicht mit gewöhnlichen Salzhydraten, wie Glaubersalz, Gips, Alaun, bezüglich ihres Wassergehaltes identifiziert werden können; diese Ansicht hat sich natürlich erst langsam Bahn gebrochen. Bis 1895 glaubte man allgemein, daß, wie es auch die optischen Versuche von F. RINNE bestätigten, daß die Zeolithe bei gewissen Temperaturen diskontinuierliche Änderungen sowohl in bezug auf den Wassergehalt als auch bezüglich der optischen Eigenschaften erleiden.

Interessant sind die von F. RINNE³ beobachteten optischen Veränderungen von Desmin und Heulandit bei Behandlung mit Schwefelsäure. (Die Konzentrationen der Schwefelsäure und die Temperatur wurden leider nicht gemessen.) Unter dem Einflusse der ihn umhüllenden und ihm Wasser entziehenden starken Schwefelsäure wird der Desmin nacheinander durch Wandern der optischen Achsen viermal optisch einachsig und zwar zuerst einachsig auf $2P\infty$ (201), dann einachsig auf $\infty P\infty$ (010), weiterhin einachsig auf oP (001) und schließlich nochmals einachsig auf $2P\infty$ (201), worauf die optischen Achsen in der Ebene von oP (001) noch ein Stück auseinandergehen. Zugleich sind regelmäßige Verschiebungen der optischen Elastizitätsachsen im Verlaufe dieser Umänderungen wahrzunehmen. Nach dem vierten Durchgange der optischen Achsen durch die Nulllage (optische Einachsigkeit) ist das monokline Kristallsystem in das rhombische übergeführt. Die Ursache der oben geschilderten, eigentümlichen optischen Umänderungen ist ersichtlich in dem chemischen Prozeß zu suchen, der sich unter dem Einflusse der Wasser entziehenden starken Schwefelsäure vollzieht. Bei der Entwässerung des Desmins sind die chemischen und physikalischen Verhältnisse in regelmäßiger Weise miteinander verknüpft. Eine sprunghafte Veränderung wurde hierbei weder im chemischen noch im physikalischen Verhalten beobachtet.

¹ E. SOMMERFELDT, l. c., p. 10. — ² G. TAMMANN u. VON BUXHÖVDEN, Z. f. anorg. Chem. 15, 1897, 319. Wied. Ann. d. Phys. 63, 16, 1897. — ³ N. J. f. Min. 1897, I, 41.

Die Arbeiten von G. Friedel und F. Rinne über Zeolithe.

G. FRIEDEL zeigte zuerst, dass Zeolithe kontinuierlich Wasser abgeben können, ohne Beibehaltung ihrer Homogenität, die Masse von Wasser bleibt zwar konstant, ändert sich aber das Verhältnis des Wassers in Dampfphase zu dem in fester Phase. G. FRIEDEL hat die Maximaltensionen des Kristallwasserdampfes und die Abhängigkeit von der Temperatur gemessen.

Die Maximaltension eines Hydrats steigt mit der Temperatur, wie ANDREAE und FROWEIN zuerst gezeigt haben.¹

G. FRIEDEL hat die Bindungsart des Kristallwassers der Zeolithe zu ermitteln gesucht; indem er die Maximaltension des Kristallwasserdampfes zwischen 154—500° C. maß, fand er, daß die Maximaltension in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur wenigstens bei Analcim keinen Knick zeigt.

RINNE hat die Änderungen optisch verfolgt. Die erste Arbeit G. FRIEDEL'S² trifft den Analcim. Analcim verliert von 100° an Wasser, das Wasser wird in Analcim wieder in feuchter Luft aufgenommen, aber nur über 100°, also in der Minimaltemperatur, bei welcher der Wasserverlust beginnt; unter dieser Temperatur findet kein Austausch des im Zeolith enthaltenen Wassers und desjenigen der Luft statt. G. FRIEDEL wendet sich gegen die Ansicht,³ es gebe vierlei Wasser in den Zeolithen, nämlich solches, welches ohne Zerstörung des Kristallmoleküls ausgetrieben werden kann, und solches, welches die Zerstörung desselben mitbringt, wenn es verjagt wird. Das Wasser spielt in den Zeolithen eine andere Rolle als in den gewöhnlichen Salzen. Die Dissoziationsspannung hängt von der im Kontakt mit Luft befindlichen Oberfläche ab, also von der Oberflächenenergie und ist daher für feines Pulver und für grobe Bruchstücke verschieden. Das Wasser kann, ohne das Kristallmolekül zu zerstören, verjagt werden, es tritt nicht in das chemische Molekül ein, sondern imprägniert das Kristallmolekül wie einen Schwamm. Erhitzt man Chabasite auf 500° und läßt man sie im Exsikator abkühlen, so verändert sich der Kristall kaum merklich. Wenn man auf den erkalteten Kristall etwas kaltes Wasser gießt, so krepitiert er mit großer Vehemenz und wird zu Staub reduziert, wobei Wärme entwickelt wird. In feuchter Luft nimmt er sein Wasser wieder auf. Die Wasseraufnahme der entwässerten Zeolithe beginnt bei 100°, also bei jener Temperatur, bei welcher bei Erhitzung der wasserhaltigen Verbindung die Wasserabgabe anfängt.

Aber ebenso wie Wasser, wenn auch nicht mit derselben Leichtigkeit, können Zeolithe, welche ihr Wasser abgegeben haben, wieder über 100° Ammoniak, Alkohol, Wasserstoff, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Chlorsilicium und auch Farbstoffe aufnehmen. Auch atmosphärische Luft kann absorbiert werden. Ein Chabasit nahm das 14 fache seines Volumens Luft auf. Zeolithe, deren Wasser ausgetrieben worden war, nahmen irgend eine farbige Lösung (z. B. Anilinfarbe) vollkommen auf, ohne ihre Kristallisation und Doppelbrechung zu verändern. Polymorphismus trat dabei nicht auf. Durch längeres Waschen mit Wasser verschwindet die Färbung. Analcim nimmt aber die Färbung erst beim Kochen an, bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Waschen mit kaltem Wasser entfernt das Farbstoffmittel nicht, dagegen wird Analcim wieder farblos bei Behandlung mit kochendem Wasser. Nach G. FRIEDEL treten derartige Veränderungen immer von 100° an. Färbungsversuche machten auch A. LAGORIO und P. GAUBERT.⁴

Eine Zeolithplatte verhält sich gegenüber Lösungen wie eine semipermeable Membran.

In trockener Luft bei steigender Temperatur erhitzt, verliert Analcim allmählich sein Wasser. Aus den Untersuchungen G. FRIEDEL'S⁵ an Analcim⁶ geht

¹ Die thermodynamische Ableitung siehe bei J. H. VAN'T HOFF, l. c., I., p. 53. — ² Bull. c. min. 19, 14, 94, 1896 — ³ M. LEPIERRE, Bull. soc. chim. 1896. — ⁴ Bull. soc. min. 36, 103, 178. — ⁵ Bull. soc. min. 1896, 19, 1898, 21 und 1899, 22. — ⁶ Die Literatur über Analcim siehe bei C. KLEIN, N. J. f. Min., Beil. Bd. XI, 1897, 491.

hervor, daß der Wassergehalt für eine bestimmte Temperatur des Mineral der Spannung des Wasserdampfes der umgebenden Luft abhängt, daß die Größe der Kristallbruchstücke doch von gewissem Einfluß ist. Das Gleichgewicht wird um so rascher erreicht, je höher die Temperatur war. Nennt man T Temperatur, bis zu welcher der Zeolith erhitzt wurde, t die Sättigungstemperatur der feuchten Luft an Wasser in dem Apparat, h die Maximaltension des Wasserdampfes in Millimeter Quecksilber, sofern sich der Wasserdampf mit Analcim im Gleichgewicht befindet, so erhält man für den Wasserverlust in Gewichtsprozenten:

T	t	h	P
154°	11,7—11,8°	10,2—10,3 mm	0,71
171°	11,8°	9,9 mm	1,22
224°	12,0°	10,4 "	3,49
276—277°	13,3°	11,3 "	5,50
340°	14,0°	11,9 "	7,28
380°	14,0°	11,9 "	7,81
435°	14,6°	12,4 "	8,08
501°	14,8°	12,5 "	8,17

Natürlicher Analcim enthält bei 20° 8,23 Prozent Wasser.

Die Gleichgewichte werden bei niederen Temperaturen viel langsam bei höheren erreicht. Bei grobem Pulver von 2—3 mm Durchmesser oder bei polierten Kristallen erfolgt der Wasserverlust sehr langsam, bei 300° nähert sich die Geschwindigkeit der des feinen Pulvers; erst wenn sich die groben Stücke wieder mit Wasser gesättigt haben, verhalten sie sich wie feines Pulver, wahrscheinlich wegen der zahlreichen Sprünge.

Der Analcim vermindert sein Volumen, wenn Wasser entfernt wird; die relative Kontraktion nach Verlust von 3,6% W beträgt nur 0,50% des ursprünglichen Volumens, bei 8,02% W Verlust steigt sie bis 2,15%, Kontraktion nimmt aber bei vollkommener Verdrängung des Wassers noch zu, bei hoher Temperatur (eine Angabe leider) war sie 14,3%.

Bei Wasserverlust wird Analcim stärker doppelbrechend, isotrop zu werden, wenn er vollkommen mit Wasser gesättigt ist. Der Dissoziationsvorgang ist bei G. FRIEDEL der eines heterogenen Systems, es gibt partielle Austreibung des Wa-

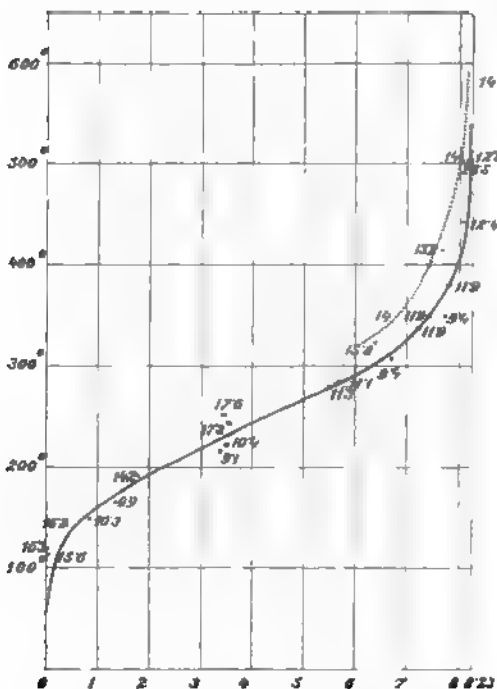


Fig. 55.

Abhängigkeit des Wasserverlustes von der Temperatur bei Analcim (nach G. FRIEDEL).

Die punktierte Linie bezieht sich auf die äußere Tension von 14 mm und auf grobes Pulver; bei der durchgezogenen Kurve handelt es sich um feines Pulver mit einer Tension von 10,9 mm.

Der Wasserverlust ist in Prozenten ausgedrückt.

die unzersetzten Partikeln neben zersetzten, wie bei der Dissoziation des Natriumkarbonats, sondern man hat eine homogene Masse, welche in jedem gleichen gleichviel weniger Wasser enthält als früher. Ähnlich sind die Verhältnisse bei Chabasit und Natrolith.

Diese Untersuchungen wurden von F. RINNE fortgesetzt¹ und namentlich durch optische Studien ergänzt, sowie Chabasit mit Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Kohlensäure, Chloroform, Benzol untersucht.

Zwischen Chabasit mit Kristallwasser und solchem mit CS_2 herrscht große Ähnlichkeit und man wird die Auffassung, welche man bezüglich des Wasserhaltes beim Chabasit gewinnt, wohl auf den Gehalt an CS_2 und ähnlichen Stoffen übertragen können.

Ferner konstatierte F. RINNE, daß in wasserdampfreicher Luft der Wasserverlust zirka die Hälfte des Verlustes betrug als in trockener Luft. Er sieht das Verhältnis des Kristallwassers zum Salz als das einer festen Lösung an, deren Siedepunkt nicht zur Beobachtung gelangt, er faßt aber die Additionsprodukte von Silikat und Wasser als feste Lösung, nicht als Adsorption auf, und zwar muß wegen der optischen Änderung die Verknüpfung von Silikaten und Wasser also mit einer Lösung oder einer Verbindung verknüpft sein.² Dieser Ansicht widerspricht E. SOMMERFELDT³ mit Hinweis auf die Arbeiten von W. HEINTZ.⁴

Es muß betont werden, daß, wie auch schon aus früheren Versuchen hervorgeht, und auch aus denen von G. FRIEDEL, durchaus nicht alle Zeolithe dem physikalisch-chemisch definierten Typus, welcher als Zeolithtypus aufgestellt wurde, gehören, da einzelne in ihrer Entwässerungskurve eine Diskontinuität zeigen, z. B. Laumontit; bei Heulandit, Mesotyp dagegen sind die Verhältnisse wie bei Analcim.

Versuche Tammanns an Zeolithen.⁵

Das Verfahren ist das von J. M. VAN BEMMELEN⁶ benützte. In kleinen Glasröhrchen wurden die Substanzen an den Stöpseln von gut verschließenden Glasflaschen über Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentration aufgehängt und ab und zu gewogen. Die Flaschen wurden in einem mit Filz ausgeschlagenen Kasten bei möglichst konstanter Temperatur zwischen 18—20° verwahrt.

Die verschiedenen Mengen von Wasser, welche beim Glühen von Zeolithen gefunden wurden, und die stark schwanken, rühren davon her, daß die verschiedenen Analytiker nicht darauf geachtet haben, ihr Material mit Wasserdampf zu sättigen, sondern dasselbe, nachdem es mit Wasserdampf von zufälliger und sehr verschiedener Spannung ins Gleichgewicht gekommen war, analysiert haben.⁷

Um den erwähnten Fehler bei der Wasserbestimmung zu vermeiden, hat F. TAMMANN die Wasserbestimmung durch Glühen des mit H_2O -Dampf ins Gleichgewicht gekommenen Minerals ausgeführt. Da der Wassergehalt der unhydratisierten Hydrate von dem der Atmosphäre abhängt, so muß dafür gesorgt werden, daß das Ausgangsmaterial einen bestimmten und einheitlichen Wassergehalt erhält, bevor man zu den eigentlichen Versuchen schreitet; zu diesem Zwecke wurde es 1—14 Tage über 1 prozentiger Schwefelsäure verwahrt.

Was die Form der Dampfspannungskurven anbelangt, so scheint die Dampfspannung bei den anfänglichen Wasserverlusten etwas langsamer abzunehmen als bei den folgenden. Bei weiteren Wasserverlusten wird die Abnahme der Dampfspannungen wieder geringer. Die Dampfspannungskurven von Gmelinit, Phakolith, Chabasit sind verschieden, was auf Polymorphie deutet.⁸ Beim Trocknen ändert sich

¹ N. J. f. Min. 1897, II, 30. — ² l. c., 1897, II, 28 u. 1899, I. — ³ l. c., p. 15. — ⁴ Ann. Chem. 17, 227. — ⁵ Z. f. phys. Chem. XXVII, 1897, 325. — ⁶ Z. f. anorg. Chem. 13, 1896, 233. — ⁷ G. TAMMANN, Z. f. phys. Chem. XXVII, p. 327. — ⁸ Dazu bemerkt R. BRAUNS (N. J. f. Min. 1900, I, 335), daß vielleicht auch Chabasite von verschiedenen Fundorten sich so verhalten könnten.

bei den Zeolithen (ebenso wie bei Holz, Eiweiß, Ackererde) der Wasserdampfdruck kontinuierlich mit der Temperatur. (Fig. 56.)

Bei Okenit scheint die Änderung des Druckes p mit dem Wassergehalt u also die Größe $\frac{dp}{du}$ ein Maximum zu besitzen; es wäre möglich, daß sich die Dampfspannungskurve ein Knick findet.

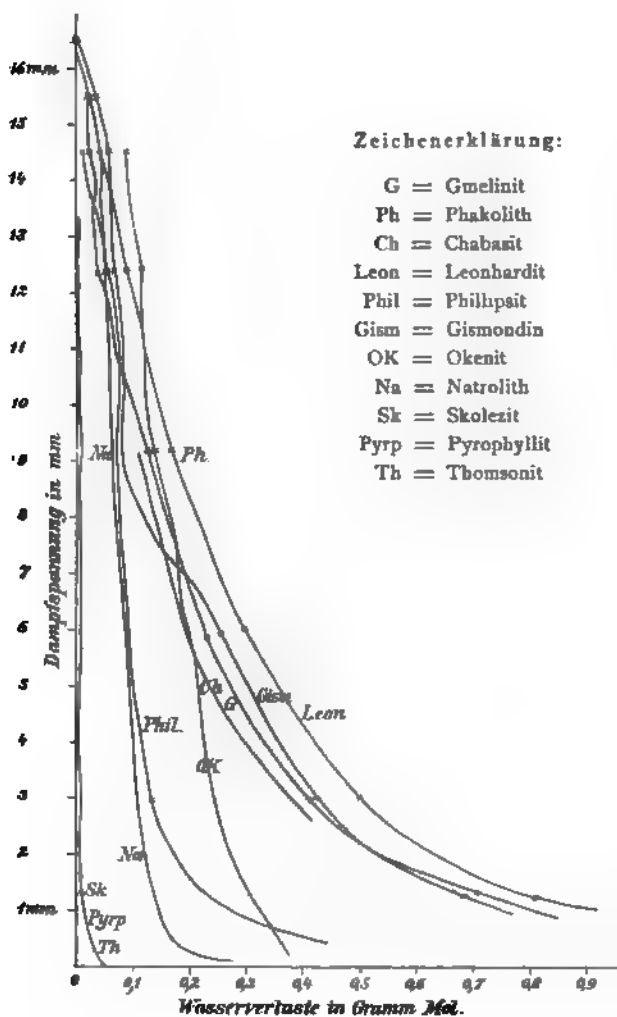


Fig. 56.

Bei allen Substanzen (außer Zeolithen) ist der Wasserdampfdruck noch untersucht. Bei Zeolithen ergeben sich, daß der Wasserdampfdruck bei steigender Temperatur kontinuierlich mit der Zusammensetzung ändert. Bei Zeolithen scheint die Beziehung bei den Zeolithen umkehrbar zu sein, aber eine große Beziehung von Wassergehalt gefunden hat, daß der Dampfdruck 1 mm sinkt, so daß bei der Wasseraufnahme beim früheren Wassergehalt ein Knick in der Wassergehalt ein; halten sich hier Zeolithe entgegen wie das Gel der Säure nach den Untersuchungen von J. BEMMELEN.¹

Aus den Arbeiten von G. FRIEDEL, F. G. TAMMANN u. a. hervor, daß die Zeolithe (wie auch einige Körper: G. WYCK, Oxalate, Magnesiumcyanür, Strychnin) nach teilweiser Entfernung stets wieder

homogene Phasen darstellen und nicht inhomogene Gemenge eines ursprünglichen Hydrats mit einer um eine einfache Moleküllzahl an Wasser ärmeren Substanz.

Versuche von E. Sommerfeldt.

Nach E. SOMMERFELDT² gibt es zur Untersuchung der Frage, ob bei Zeolithen feste Lösungen oder Adsorptionen vorliegen, bessere Kriterien als die op-

¹ l. c., p. 233. — ² l. c., p. 18.

Erscheinungen, nämlich die Wärmetönung, welche mit der Wasseraufnahme eines entwässerten Zeolithes verbunden ist. Er stellt die Frage, ob bei der Wasseraufnahme die anfangs aufgenommenen Wasserquantitäten andere Wärmetönungen U liefern als die zum Schluß aufgenommenen. (Vergl. auch die Betrachtungen E. FRIEDEL, l. c., 21, 19.)

Relation zwischen Bindungswärme und Dampfspannung.

Indem E. SOMMERFELDT das Gesetz von CH. HENRY und den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik¹ auf Zeolithe anwendet, geht er von der Formel aus:

$$U = - R T^2 \frac{d\left(\ln \frac{c'}{c}\right)}{dT}, \quad (\text{I.})$$

(wobei die Konzentrationen des Wassers in der festen und in der Dampfphase c' und c sind), woraus er durch Integration und Einsetzen der gewöhnlichen Logarithmen anstatt der natürlichen zu einer zweiten Formel kommt, in welcher mindestens bei zwei Temperaturen die sich wie $c_1:c_2$ verhaltenden Maximaltensionen des Wasserdampfes und die in der Volumeinheit okkludierten Wassermengen, die sich wie $c'_2:c'_1$ verhalten, bekannt sind und so die Bindungswärme bestimmt werden kann. Aus der Umrechnung kommt er zu der Formel:

$$U = + 4,584 \log. \left(\frac{c'_1 \cdot c_2}{c_1 \cdot c'_2} \right) \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \text{ cal.} \quad (\text{II.})$$

Diese Formel gestattet festzustellen, ob die gewöhnlichen Gesetze der Thermodynamik anwendbar sind auf Zeolithe; wenn nämlich die Dampfspannungen, die okkludierten Wassermengen c' und die Bindungswärmen U der Formel II genügen, so sind die Zeolithe als feste Lösungen zu betrachten.

E. SOMMERFELDT hat nun die bei der Wasseraufnahme des Analcim erfolgende Wärmetönung U kalorimetrisch bestimmt. Es ergaben sich bei drei Versuchen die Resultate 1520, 1710, 1635 cal. für die Bindungswärme von 1 Molekul H_2O , also im Mittel 1622 cal.

Aus den Gewichtsprozenten Wasser, welche ein auf die Temperatur t° erwärmter Analcim (bei 20°C.) verliert, wofern er sich im Gleichgewicht mit Wasserdampf befindet, dessen Maximaltensionen nach den Bestimmungen von G. FRIEDEL angenommen wurden, läßt sich zum Vergleich in der angeführten Formel die Wärmetönung U berechnen, und zwar ergibt sich der Wert $U = 8530 \text{ cal.}$ Demnach ergibt sich für beide Zahlen die sehr bedeutende Differenz, welche zeigt, daß die betreffende Formel (II) nicht anwendbar ist, und daraus folgert E. SOMMERFELDT, daß es sich bei den Zeolithen nicht um feste Lösungen von Wasser im Silikat sondern um Adsorptionen handelt.

A. JOHNSEN² meint, daß die Wasserabgabe nicht prinzipiell von derjenigen der normalen Hydrate verschieden sei, sondern nur auf zwei Struktureigentümlichkeiten zurückzuführen sei: »1. daß das Netz der Silikatmoleküle den H_2O -Molekülen freien Durchgang gestattet; 2. daß jenes bei Wasserverlust als ganzes in dasjenige des Anhydrids homogen übergeht, während die gewöhnlichen Hydrate bei Wasserverlust einen Einsturz des Kristallgebäudes und eine aggregatförmige Orientierung der Salzmoleküle in die abweichende Anhydridstruktur erfahren.«

O. BÜTSCHLI vergleicht die Zeolithe mit dem Tabaschir, es liegt eine äußerst feinwabige Struktur vor [Untersuchungen über Strukturen 1898, S. 382 und Verhandl. d. Naturhist.-med. Vereins Heidelberg, N. F. VI, 287 (1900)]; er ist der Ansicht, daß man hier nicht von Kristall-Alkohol u. dergl. reden darf.

¹ Vergl. W. NERNST, Theoret. Chem., 4. Aufl., p. 118. — ² N. J. f. Min. 1903, II, p. 134.
DOELTER, Physik.-chem. Mineralogie.

Wir wissen also, daß die Zeolithe und ähnliche Körper, wenn sie teilw entwässert sind, wiederum homogene Phasen darstellen und daß sie nicht, früher angenommen, inhomogene Gemenge eines ursprünglichen Hydrats mit um einige Wassermoleküle wasserärmeren Substanz sind.

Trotzdem sind die Ansichten noch keineswegs geklärt. G. BODLÄNDER die Zeolithe für Adsorptionen, F. RINNE meint, daß das Wasser den Zeolith gleichmäßig durchdringe, E. SOMMERFELDT hält sie wie ich für Adsorptionen,¹ eben erwähnt.

Einwirkung von Schwefelsäure und Salzsäure auf Zeolithe.

Nach F. RINNE entzieht stärkste konzentrierte Schwefelsäure in der K dem Heulandit zwei Moleküle Wasser, wobei weitgehende optische Veränderungen mit Hilfe des polarisierten Lichts sich beobachten lassen. Bis auf den Verlust der zwei Moleküle Wasser bleibt das Mineral unter der Einwirkung der Säure seinem chemischen Bestand unberührt. Verdünnte Schwefelsäure oder auch Salzsäure wirken weit energischer ein und zerlegen den Heulandit in der Art, daß sich außer Sulfaten bzw. Chloriden wasserhaltige Kieselsäure abscheidet, die man dann durch Glühen in eine physikalisch besondere Art von SiO_2 überführen kann.

Die durch das Zersetzen des Desmins wie des Heulandits gewonnene wasserhaltige Kieselsäure ist wie die aus Heulandit hergestellte sehr schwach doppeltbrechend aber in durchaus kristallisiertem Zustande, wobei die eigentümliche Struktur des Desmins in dem Produkt gewissermaßen erwacht, wie dies auch bei der Zersetzung des Heulandits beobachtet wurde. Bemerkenswert ist, daß aus Heulandit und aus Desmin hergestellten Kieselsäuren SiO_2 in ihren optischen Eigenschaften voneinander abweichen.

Bei der Behandlung² von Spaltblättchen oder Platten von Natrolith, Analcim, Heulandit, Desmin, Brewsterit, Harmotom mit Salzsäure ergab sich, daß bei den beiden ersten die Kieselsäure keine bestimmte Form zeigt; sie ist kolloidal nach F. RINNE; die anderen dagegen lieferten unter Erhaltung der Kristallform Kieselsäure, der man auf Grund der beobachteten optischen Verhältnisse gewisse Richtungsunterschiede zuschreiben muß, es entstehen Pseudomorpho von SiO_2 nach diesen Zeolithen. Die Beobachtung F. RINNES, daß die nämliche Substanz SiO_2 verschiedene physikalische Eigenschaften aufweist, je nach ihrer Herstellung aus verschiedenen Körpern (Zeolithen), dürfte wohl auf Verschiedenheit der Kieselsäuren zurückzuführen sein, vielleicht auch auf sehr geringe Reine von Zeolith-Silikat.⁴

Konstitution der Zeolithe.

G. TSCHERMAK⁵ machte auf die Tatsache aufmerksam, daß man die Form der Zeolithe zerlegen kann in zwei getrennte Verbindungen, von denen die eine meist einem triklinen Feldspat resp. dem Nephelin entspricht, während die zweite der Ortho- oder Metakieselsäure entspricht.

Durch von mir ausgeführte Versuche⁶ erhielt diese Ansicht eine Stütze, da bei der Umschmelzung der Zeolithe tatsächlich jene erste Molekularverbindung entsteht.

Schmilzt man Zeolithe, so erhält man Feldspate resp. Nephelin. Die Umschmelzung des Natrolithes gibt Nephelin, die des Apophyllits hexagonales CaSi_2O_6 , Chabasit gibt Anorthit, Heulandit einen Pyroxen, während Analcim nur eine glasartige Schmelze gibt.⁷ Es möge auch auf die Versuche J. LEMBERGS hingewiesen

¹ Siehe A. JOHNSEN, N. J. f. Min. 1903, II, 132. — ² N. J. f. Min. 1897, I, 41.
³ F. RINNE, Centralbl. f. Min. etc. 1901, 600. — ⁴ Vergl. auch F. RINNE, Centralbl. f. Min. 1901, 594. — ⁵ Mineralogie III. Aufl., 495. — ⁶ N. J. f. Min. 1890, I, 118. — ⁷ Hier muß ich noch kürzlich von mir ausgeführten Versuch erwähnen. Es wurde Analcim geschmolzen, langsam abgekühlt und mit Leucit geimpft, in der Erwartung, einen Natron-Leucit $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ zu erhalten. Der Versuch verlief resultatlos.

den, aus Feldspaten, Nephelin, Leucit Zeolithe zu bilden und umgekehrt (vergl. 1901); ferner auf den Versuch G. FRIEDEL'S, Zeolithe mit gelatinöser Kieselsäure durchtränken oder, wie G. FRIEDEL (l. c. 22, 17) meint, in den Zeolithen adsorbierte »zeolithische Kieselsäure« festzuhalten. Beim Chabasit, welcher wechselnde Mengen von Kieselsäure enthält, wäre das denkbar, jedenfalls ist die Ansicht STRENGS als isomorphe Mischkristalle von zwei Hydraten nicht möglich.

Es tritt die Frage auf, ob jene von G. TSCHERMAK und mir vertretene Ansicht noch aufrecht erhalten werden kann, nämlich daß in den Zeolithen ein Nephelinklas resp. Nephelin oder ein Kalkaugit und Kieselsäure enthalten sei und ob dies mit den Versuchen G. FRIEDEL'S und G. TAMMANN'S noch vereinbar ist. Ich halte dies jedoch für möglich, da aus den Versuchen G. TAMMANN'S hervorgeht, daß auch Opal ein analoges Verhalten wie die Zeolithe hat; es kann also die Eigenschaft des Zeolithnetzes den Wassermolekülen (resp. den Molekülen von Alkohol, CS_2 etc.) freien Durchgang zu gestatten, der Kieselsäure eigen sein, die mit jenen Feldspatkernen molekular gebunden ist.

Diesbezüglich wären weitere Versuche anzustellen, ob die amorphe Kieselsäure in diesem Zustande ist, Wassermoleküle (resp. solche Moleküle von Alkohol, CS_2 etc.) in ähnlicher Weise, wie es die Zeolithe tun, zu binden. Ebenso wären meine Versuche fortzusetzen, ob der Feldspatkern Kieselsäurehydrate aufnehmen kann.

Zur Klärung der Frage wäre auch der Versuch zu machen, ob auch stark erhitzte Zeolithe noch imstande sind, Wasser wieder aufzunehmen. Geschmolzene Zeolithe haben bei 1 Atm. Druck diese Eigenschaft nicht mehr, wohl aber bis 100° erhitzte. Die Versuche von F. W. CLARKE und G. STEIGER,¹ bei welchen die Einwirkung von NH_4Cl -Lösung auf Zeolithe erprobt wurde, zeigen, daß ein Teil des SiO_2 bei Zeolithen lockerer gebunden ist als der Rest, was für obige Ansicht sprechen würde. Weitere Untersuchungen sind jedenfalls zur Klärung der Frage nötig. Die sehr wichtigen Untersuchungen G. TSCHERMAK'S über die Kieselsäuren² dürften auch hier von Belang sein.

Untersuchungen G. TSCHERMAK'S über die Kieselsäuren. Die Silikate werden nach dieser Methode mit HCl zersetzt und die abgeschiedene Kieselsäure eingetrocknet und Tag für Tag gewogen, wobei in der ersten Zeit eine fortlaufende Gewichtsverminderung beobachtet wird, die dem Entweichen des mechanisch gebundenen Wassers entspricht. Die Kurve, welche man erhält, wenn man horizontal die Zeit, vertikal die Gewichte der Kieselsäure aufträgt, fällt steil ab bis zu einem Wendepunkt, von welchem an die Substanz sich allmählich in eine höher zusammengesetzte Säure verwandelt, dann bis zu einem zweiten Wendepunkt verläuft, der wiederum einer bestimmten Zusammensetzung entspricht. Der steil fallende erste Teil ist die Entwässerungskurve, worauf die langsamer fallende Umwandlungskurve folgt. Die aus SiCl_4 oder aus Olivin abgeschiedene Säure hat beim ersten Wendepunkt die Zusammensetzung H_4SiO_4 , jene aus Anorthit und Wollastonit abgeschiedene ist H_2SiO_3 .

Wasserhaltige amorphe Mineralien.

Fast alle amorphen Mineralkörper sind wasserhaltig; während uns die Gläser, welche durch mehr oder minder rasche Abkühlung von geschmolzenen Mineralien erhalten werden, labile Modifikationen darstellen, die von selbst allmählich durch Entglasung in die stabilere kristalline Modifikation übergehen, haben eher manche wasserhaltige kristalline Mineralkörper die Tendenz, sich in amorphe umzuwandeln, und die in der Natur vorkommenden amorphen Körper sind zumeist solche Umwandlungsprodukte. W. C. BRÖGGER³ hat für viele kristalli-

¹ Americ. Journ. 1900. Geol. Surv. 1902, 207. — ² Ber. d. Wiener Akademie 1903, 2, Aprilheft. — ³ Z. f. Krist. 16, 1890; vergl. R. BRAUNS, N. J. f. Min., Beil. Bd. 5, 275.

sierte Mineralien die Umwandlung durch wässrige Lösungen in amorphe Körper unter Wasseraufnahme nachgewiesen.

Die amorphen Körper, z. B. der Gel der Kieselsäure, den J. M. v. BEMMELEN¹ untersuchte, verhalten sich anders wie kristallisierte Hydrate; es stellt sich unvollständiges Gleichgewicht, der Dampfdruck ändert sich kontinuierlich mit dem Wassergehalt des Gels. Nach G. TAMMANN² wird man bei allen amorphen Stoffen eine kontinuierliche Abhängigkeit der Dampfspannung von dem Wassergehalte finden.

Wasserfreie Mineralien sind also im kristallinen Zustande stabiler als amorph; bei einzelnen wasserhaltigen scheint zum Teil der amorphe Zustand der Stabilität zu werden, dieselben erhitzt, so verlieren sie ihr Wasser und können in den stabilen kristallinen Zustand übergehen, wie dies W. PETERSSON am Gadolinit nachwies.

Der Opal ist, wie früher erwähnt, einer der typischsten amorphen wasserhaltigen Körper, er bildet eine feste Phase variabler Zusammensetzung. E. SOMMERFELDT⁴ hat nun die Frage gestellt, ob Opal als feste Lösung oder als Adsorption zu betrachten sei. Er schließt aus mikroskopischen Beobachtungen von H. BEHRENS und aus Diffusionsversuchen an Opal, daß das Wasser adsorptionsartig gebunden sei. Der Opal befriedigt ebensowenig wie Analcim die thermodynamische Formel (p. 177), welche E. SOMMERFELDT als Unterscheidungskriterium zwischen festen Lösungen und Adsorptionen aufstellt. (Über Wasserverluste beim Erhitzen von Opal siehe G. D'ACCHIARDI.⁵)

Kapitel XVIII.

Wässrige Lösungen.

Wenn ein fester Körper in Berührung mit einer Flüssigkeit gerät, so finden an der Grenzfläche beider Änderungen der Oberflächenenergie statt;⁶ findet, wie das zumeist der Fall ist, Benetzung statt, so löst sich der feste Körper in der Flüssigkeit auf, falls letztere nicht an ersterem gesättigt ist. Man kann jeden Stoff in jeder Flüssigkeit wenigstens in Spuren als löslich betrachten; bei Mineralien mag das paradox klingen, ist aber doch richtig, da Versuche, die bei erhöhter Temperatur und durch lange Zeiträume (namentlich unter Schütteln) gemacht wurden, ergeben haben, daß auch die Mineralien in reinem Wasser und noch mehr in solchem mit Zusätzen, in kohlensäurehaltigem und salzhaltigem Wasser löslich sind, wenn auch in minimalen Mengen. Schon die alkalische Reaktion vieler »unlöslicher« Mineralien beweist deren Löslichkeit in Wasser.⁷

Überall zirkulieren in unserer Erdkruste verdünnte Lösungen verschiedener Zusammensetzung, so daß man behaupten kann, daß für jedes Mineral eine Lösung existiert, welche imstande ist, es umzuwandeln. In tieferen Schichten haben wir höhere Temperatur und höheren Druck, welche, namentlich die erstere, die Löslichkeit und die Reaktionen beschleunigen; es wird kaum ein Mineral geben, welches dem lösenden Einflusse nicht nachgeben würde. Nach Austausch der Bestandteile wird für eine bestimmte Temperatur Gleichgewicht hergestellt werden. Wenn jedoch die Lösungen Änderungen erfahren, wenn Druck und Temperatur

¹ Z. f. anorg. Chem. 13, 1896, 233 und 18, 98; siehe auch BÜTSCHLI l. c. — ² Z. f. physik. Chem. XXVII, 1897, p. 335. — ³ Geol. Fören. Stockholm 1890, 275. — ⁴ l. c., p. 38. — ⁵ Atti Soc. Tosc. Sc. nat. Pisa 1899, 114. — ⁶ Vergl. G. QUINCKE, Pogg. Ann. 139, 67; WINKELMANN'S Handb. d. Physik I, 473. — ⁷ Siehe darüber A. KENNGOTT'S, meine, E. W. HOFFMANN'S Versuche. Vergl. auch die Versuche von F. KOHLRAUSCH u. G. ROSE, Z. f. physik. Chem. 12, 234 (1893); A. F. HOLLEMAN, ebenda 12, 125 (1893); F. KOHLRAUSCH und DOLEZALEK, Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. 41, 1018 (1901); W. BOETTGER, Z. f. physik. Chem. 46, 521 (1903). C. DOELTER, Min.-petr. Mitt. 11, 1890.

ändern, so tritt ein labiler Zustand ein, es erfolgt neuerdings Lösung oder Ausscheidung.

Gleichgewicht zwischen Lösung und festem Körper tritt nach molekular-thermodynamischer Vorstellung im allgemeinen dann ein, wenn die Expansionskraft der lösenden Moleküle dem osmotischen Druck der gelösten Moleküle gleich ist; den osmotischen Druck der gesättigten Lösung nennt man die Lösungstension des betreffenden löslichen Stoffes. Das Gleichgewicht zwischen Lösungen und festen Stoffen ist so zu behandeln, wie das zwischen Gasphase und festem Körper.

Wichtig für uns ist der osmotische Druck, welcher indirekt durch irgend einen reversiblen Trennungsvorgang von Lösungsmittel und gelöstem Stoff gemessen werden kann, z. B.: 1. durch Verdampfung, 2. durch auswählende Löslichkeit, 3. durch Kristallisieren. Man erhält Lösungen gleichen osmotischen Druckes, wenn man in einem Lösungsmittel äquimolekulare Mengen der verschiedenen Substanzen zur Auflösung bringt. Ein Eingehen auf diesen Gegenstand kann jedoch hier nicht weiter erfolgen und sei auf die Lehrbücher der physikalischen Chemie verwiesen.¹

Ein fester Körper wird von der Flüssigkeit so lange gelöst, bis das Gleichgewicht mit dieser hergestellt ist; dieses ändert sich, da nach der Phasenregel bei zwei Bestandteilen und zwei Phasen (hier feste und flüssige) zwei Freiheiten vorhanden sind, mit Druck und Temperatur. Der Einfluß des Druckes ist meist geringfügig gegenüber dem der Temperatur (Kap. XXI). Die festen Körper zeigen begrenzte Löslichkeit, deren Betrag sehr verschieden ist.

Ähnliche Stoffe lösen sich am meisten gegenseitig, daher wasserlösliche Salze in Wasser löslicher sind als die entsprechenden wasserfreien Verbindungen (Gips und Anhydrit, Plagioklase und Zeolithe).

Im Meerwasser, in den Binnenwässern, den Quellen und den sog. Mineralwässern haben wir es mit verdünnten Lösungen zu tun. Viele Mineralsalze sind aus solchen entstanden, auch die Erzgänge verdanken wohl zum größten Teile ihre Entstehung den Absätzen aus verdünnten Lösungen. Die Gesetze der verdünnten Lösungen haben auf diese gelösten Mineralsalze Geltung, jedoch ist bisher eine Anwendung jener auf diese Bildungen selten versucht worden.

Die näheren Verhältnisse werden durch die Gleichgewichtslehre und die Phasenregel gegeben, doch sind bisher nur bei wenigen Beispielen (ozeanische Salzablagerungen, Anhydrit)² die näheren Gleichgewichtsbedingungen natürlicher Lösungen erforscht worden. Wichtig ist aber, zu bemerken, daß in den natürlichen Gewässern, welche zumeist äußerst verdünnte sind, der Zerfall in Ionen in weitgehender Weise erfolgt, da bekanntlich der Satz gilt, daß das Salz um so vollständiger in seine Ionen zerfallen ist, je verdünnter die Lösung ist.³

Wenn durch ein Lösungsmittel ein bestehendes Mineral in Lösung übergegangen ist, so kann es nun in der Lösung auf das Lösungsmittel einwirken und neue Verbindungen bilden. Man hat dies auch benützt, um künstliche Mineralien darzustellen, indem man Mineralien mit Lösungen behandelt, z. B. erhält man aus dem kohlensauren Kalk durch Metallchloride die entsprechenden Karbonate, aus Bleiglanz durch Einwirkung von Natriumkarbonat PbCO_3 . Kalkspat mit Kupferkarbonatlösung gibt Malachit. Namentlich bei Silikaten sind diese Vorgänge von großer Bedeutung.

Veränderungen in der Beschaffenheit einer in verschiedenen tiefen Erdschichten zirkulierenden Lösung werden daher möglich sein, abgesehen von der Löslichkeitseinwirkung auf chemisch verschiedene Gesteinsschichten durch Temperaturverschiedenheit. Teilweise kann dann die Schwere wirken oder es ist der

¹ W. OSTWALD, Grundriß d. allgem. Chem., 3. Aufl., p. 275. — ² Vergl. J. H. VAN'T HOFF, Bildung der ozeanischen Salzablagerungen, Braunschweig 1905; Derselbe, Z. f. physik. Chem. 45, 257, 1903; Handbuch der angewandten physikal. Chemie: W. MEYERHOFFER, Die salzsauren Salze. — ³ Vergl. Handbuch der angewandten physikal. Chemie; A. FINDLAY, Phasenregel u. ihre Anwendungen. Auch C. v. THAN, Min.-petr. Mitt., 11, 487.

osmotische Druck der Lösung in allen Teilen nicht mehr der gleiche, in den tieferen (wärmeren) ist er meist höher als in den oberen, da der osmotische Druck mit der Temperatur proportional zunimmt. Es würden dann ähnliche Verhältnisse eintreten, wie sie C. LUDWIG und CH. SORET geschildert haben, indem sie Salzlösungen in vertikalen Röhren stehen ließen, die an verschiedenen Stellen verschiedene Temperatur zeigten; hierbei ergab sich Diffusion derart, daß der Salzgehalt der kälteren Teile reicher wird. Die Wirkung der Schwere würde aber in unserem Falle der zweiten entgegenwirken, da die oberen Schichten im allgemeinen die kälteren sind. Solche Verhältnisse, sowie eine etwaige Anwendung der LUDWIG-SORETSchen Regel, dürften aber schon deshalb kaum stattfinden, wenn abgesehen von vielen Störungen, der Fall der Diffusion gegen die rein mechanische konvektive Bewegung der Flüssigkeitsschichten zurücktritt und daher nur seltener in Betracht kommen könnte. Was aber den LUDWIG-SORETSchen Versuch anbelangt und seine Bedeutung für die Differentiation der Magmen, so haben wir schon früher gesehen, daß bei einer Differentiation im Erdinnern die magmatische doch zum Teil nach dem spezifischen Gewichte stattfinden müßte. Der CH. SORETSche Versuch ist dafür gar nicht beweisführend, da er, um diese Eigenschaft zu erlangen, umgekehrt hätte ausgeführt werden müssen, nämlich Erwärmung unten und Abkühlung in den oberen Teilen der Röhre.

In der Natur werden wir bei wässrigen Lösungen gerade vertikale Flüssigkeitssäulen, in denen Sonderung stattfindet, selten finden, es wird schließlich immer wieder Mischung eintreten. Eine Ausnahme wäre bei der Abkühlung stagnierender abgeschlossener Salz- oder Boraxseen zu gewärtigen; wie die Ausscheidung dann erfolgt, sehen wir später.

Bei dem Absatze mancher Mineralien aus Lösungen kann aber die Osmose von Wichtigkeit sein. Wir wissen, daß für die verschiedenen Salze einer Lösung der osmotische Druck verschieden ist; wenn diese Lösung nun eine semipermeable Scheidewand findet, so würden die verschiedenen Bestandteile mit verschiedenem Druck hindurchgehen und wenn durch Temperaturenniedrigung oder andere Verhältnisse Mineralien sich abscheiden können, so werden die in der Lösung befindlichen Salze nach der Reihenfolge des osmotischen Druckes und der Diffusionsgeschwindigkeit durch die Scheidewand zum Absatze gelangen. So könnten sich die in Erzgängen abgelagerten Mineralien, deren Ausscheidung eine gewisse Gesetzmäßigkeit bietet, gebildet haben. Allerdings können auch andere Verhältnisse der Lösung maßgebend sein, wie die Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der verschiedenen Lösungen selbst, in den verschiedenen Reaktionen und auch der Reaktionsgeschwindigkeit. Jedenfalls haben wir in den auf wässrigem Wege gebildeten Erzgängen ein Analogon zur Bildung von Salzen aus verdünnten Lösungen, und auf spezielle Fälle, die genauer zu untersuchen wären, könnten die Gesetze der Lösungen ihre Anwendung finden. Die Frage, ob semipermeable Scheidewände in der Natur vorhanden sind, muß bejaht werden.

Übersättigte Lösungen.

Wenn ein Kristall sich abscheidet, so muß an der Entstehungsstelle Übersättigung vorhanden gewesen sein. Wir haben daher die Bildung von Kristallen übersättigten Lösungen zuzuschreiben und diese in den Kreis unserer Betrachtungen einzubeziehen.

Wenn eine homogene Lösung eines festen Körpers sich durch Verdampfung oder Temperaturenniedrigung dem Gehalte nähert, welcher ihrem Sättigungspunkte entspricht, so wird keine Ausscheidung fester Substanz erfolgen, wenn sie nicht mit der festen Phase in Berührung ist. In Abwesenheit letzterer kann man daher von jedem löslichen Körper Lösungen herstellen, welche mehr von demselben gelöst enthalten, als dem Gleichgewichte bei Anwesenheit fester Substanz entspricht.

Übersättigt nennt man die Lösung, wenn durch Berührung mit der festen se Ausscheidung erfolgt; es kann also Berührung der Lösung mit dem festen fe je nach dem vorhandenen Gehalte entweder Ausscheidung oder Auflösung wirken, in letzterem Falle ist die Lösung in bezug auf den festen Stoff ungesättigt, im ersten Falle ist sie dagegen übersättigt.¹

Die Übersättigung hängt ab von der Temperatur, und zwar nimmt sie bei solchen Stoffen, deren Löslichkeit mit steigender Temperatur wächst, mit fallender Temperatur zu und vice versa; demnach müssen sich in der Natur zumeist Kristalle bei fallender Temperatur bilden, und dies ist auch wirklich der häufigste Fall. Bei einigen Substanzen zeigt sich aber bei sinkender Temperatur ein Maximum, bei dem die Temperatur noch mehr, so hört die Kristallisation auf und erst bei weiterem Erwärmen tritt diese wieder auf.

In der Natur sehen wir, daß sich schönere Kristalle aus verdünnten Lösungen ausscheiden. So beobachtete F. BECKE Schwerspatkristalle, die sich aus der Teufelsberger Therme ausgeschieden hatten, einem Mineralwasser, in welchem Baryt nicht einmal analytisch nachweisbar ist. Die Schönheit vieler Mineralien, die im Gegensatz zu Kunstprodukten eine bedeutendere Größe erreichen, ist teils der großen Verdünnung der Lösung, teils der langen Zeitdauer der Abscheidung zuzuschreiben.

Man kann mit W. OSTWALD ein metastabiles Gebiet geringer Übersättigung und ein labiles, welches bei größerer Übersättigung beginnt, unterscheiden. Im metastabilen tritt Kristallisation nur bei Gegenwart von Keimen ein, im stabilen kann auch ohne diese die Kristallisation spontan erfolgen.

An dem Glaubersalz sehen wir, daß der Sättigungsgrad einer Lösung von dem festen Körper bestimmt wird, mit dem sie in Berührung ist. Wasserhaltige Salze neigen zu Übersättigung im Gegensatz zu den wasserfreien; Salpeter und Ammoniumsalze geben schwer gute Kristalle, wogegen man Alaun, Bitter- und Glaubersalz leicht in solchen erhalten kann. Der Grund liegt darin, daß, wenn die Lösung durch Verdunstung und Abkühlung übersättigt wird, diese Übersättigung bei diesen Salzen einen höheren Grad annimmt und die Ausscheidung an wenigen Stellen erfolgt, dann können sich große Kristalle bilden. Wenn bei geringer Übersättigung spontan Ausscheidung eintritt, so bilden sich zahlreiche kleine Kristalle. Kleinkörnige Aggregate bilden sich demnach auf letztere Art. Da dies in der Natur sehr oft vorkommt, so dürfte die spontane Ausscheidung bei geringer Übersättigung häufig eingetreten sein.

Die oberflächliche Konzentrationsänderung, welche beim schnellen Abkühlen einer heißen Lösung eintritt, kann leicht Kristallisation bewirken; auch ist der Zustand einer gegebenen Lösung inmitten ihrer Masse oft nicht derselbe wie an der Oberfläche einer Grenzfläche. Im allgemeinen wird die Konzentration hier und dort verschieden sein, wie aus dem Vorhandensein von Adsorptionserscheinungen hervorgeht, jedoch sind diese Unterschiede meist unmerklich klein.

Man hat auch angenommen, daß der ganze Unterschied zwischen den Lösungen, welche kristallisieren und denen, die es nicht tun, nur ein zeitlicher ist; jede übersättigte Lösung würde früher oder später kristallisieren und die verschiedenen übersättigten Lösungen würden sich nur durch die dazu erforderliche Zeit unterscheiden.²

L. DE COPPET stellte fest, daß die spontane Kristallisation von Salzen bei um so niedriger Temperatur eintritt, je verdünnter die Lösung ist, was auch für natürliche Prozesse von Wichtigkeit ist.

Die Frage, ob in der Natur Keime vorhanden sind, welche in übersättigten Lösungen Kristallisation hervorbringen können, dürfte wohl zu bejahen sein; übrigens muß auch hervorgehoben werden, daß bei verwetterbaren wasserhaltigen Salzen auch das Verwitterungsprodukt die Kristallabscheidung bewirkt, ebenso wie

¹ W. OSTWALD, Lehrbuch d. allgem. Chem. (2) II, p. 704. — ² W. OSTWALD, l. c. II, 775.

isomorphe Substanzen. Nach W. OSTWALD ist übrigens die notwendige Keimmenge eine äußerst geringe, nämlich nur 10^{-9} bis 10^{-12} g. Bei Silikatschmelzen wird die Überkaltung nicht wie bei wässrigen Lösungen durch so kleine Mengen von Keimen aufgehoben (vergl. p. 103).

W. OSTWALD¹ hat in seinem Lehrbuch der allgemeinen Chemie die Resultate aller Arbeiten zusammengefaßt und es sei hier auf dieses Werk verwiesen. Für uns wichtig sind folgende Gesetzmäßigkeiten: Zwischen einem festen Stoffe und seiner gesättigten Lösung stellt sich ein Gleichgewicht her, welches von der Natur der beteiligten Stoffe, der Temperatur und dem Drucke abhängig ist. Sieht man von letzterem ab, so besteht für jede Temperatur ein bestimmtes Gleichgewicht; dieses ist durch eine bestimmte Konzentration gekennzeichnet, bis zu welcher der feste Stoff sich auflöst und ist unabhängig von den absoluten und relativen Mengen der Bestandteile, solange diese nur zur Bildung der bestimmten Phasen ausreichen.

Die Löslichkeit verschiedener in einander verwandelbarer, fester Stoffe, die mit demselben Lösungsmittel chemisch identische Lösungen ergeben können, folgt der umgekehrten Reihenfolge ihrer Beständigkeit, die beständigste Form gibt die verdünnteste Lösung.

Lösungen, deren Konzentration die der Sättigung mit einer möglichen festen Phase übertrifft, nennt man übersättigt in bezug auf diese. Das Gleichgewicht zwischen fester Phase und der gesättigten Lösung ist hierbei durch die chemische Zusammensetzung der festen Phase zu bestimmen. Solche übersättigte Lösungen, welche sich beim Ausschluß von Keimen unter bestimmten Bedingungen anscheinend unbegrenzt lange aufbewahren lassen, sind metastabile; die Lösungen, in denen nach kürzerer Zeit auch bei Ausschluß von Keimen die feste Phase sich freiwillig bildet, heißen labile. Durch Vermehrung der Konzentration geht die metastabile Lösung in den labilen Zustand über.

Wenn übersättigte Lösungen eine Konzentration haben, bei welcher dieser Übergang erfolgt (metastabile Grenze), so scheiden sich leicht Kristalle ab, wenn sie Verschiedenheiten des Druckes, Temperatur etc. ausgesetzt sind. Beim freiwilligen Verlassen des übersättigten Zustandes tritt nach W. OSTWALD nicht die beständigste feste Phase, sondern die nächstliegende auf.

Der Unterschied zwischen metastabilem und labilem Zustande ist nur ein gradueller, bei dem einen ist die Zeit bis zum Eintreten der ersten Ausscheidung ein sehr langer, vielleicht jahrelanger, bei dem anderen ist er nur nach Stunden zu bemessen.

Ganz andere Ansichten über die Lösungen hegt G. WYROUBOFF;² vor allem ist er der Ansicht, daß die neuere Lösungstheorie die Natur der Moleküle des festen Körpers, die Kristallpartikel, nicht berücksichtige. Die chemischen Moleküle sind nach ihm mit denen fester Körper nicht identisch, die Kristallpartikel bestehen aus einer größeren Anzahl chemischer Moleküle. Wenn Lösungen nur chemische Moleküle der Körper enthalten, so müßten diejenigen zweier dimorpher Körper identisch sein. Das ist aber nach G. WYROUBOFF nicht der Fall.

Die Untersuchungen dieses Autors beziehen sich auf verschiedene Sulfate und Chromate. Wenn man zwei Lösungen einerseits von 20⁰/₀ gewöhnlichem wasserfreien Glaubersalze, andererseits einer zweiten Form herstellt, welche bei Erhitzen auf 180⁰ entsteht, und beide mit Alkohol fällt, so entsteht bei der ersten Glaubersalz, bei der zweiten aber Thenardit, erst nach einigen Tagen geben beide Glaubersalz. Auch andere Fälle werden bei Kaliumkadmiumsulfat und Cersulfat beschrieben.

Auch bei Rubidiumdichromat können nach ihm zwei Modifikationen, eine rote trikline und eine orangefarbene monokline, in gesättigten Lösungen neben-

¹ l. c. II, (2) p. 780. — ² Bull. soc. min. 1901, 36; Bull. soc. chimique 1901, 25, 105.

ander bestehen.¹ Jedoch sind die Angaben G. WYROUBOFFS von A. HANTZSCHIE von C. MARIE und R. MARQUIS² für Natriumsulfat bereits experimentell widerlegt worden.

Kapitel XIX.

Wachstum der Kristalle.

Der Übergang vom ungeordneten Molekularzustand zum geordneten vollzieht sich mit großer Schnelligkeit. Kristalle können sich nur dort bilden, wo Übersättigung vorliegt, daher in ruhigen Flüssigkeiten, wo leichter Übersättigung eintreten kann, sich eher Kristalle bilden können. Man hat Zwischenstufen, die der Kristallbildung vorangehen, annehmen wollen und die manchmal einfallende Tröpfchenbildung als solche angesehen. F. W. RICHARD und E. H. ARCHIBOLD³ haben durch Mikrophotographien die Bildung der Kristalle verfolgt und im Gegensatz zu A. SCHROEN konstatiert, daß keine Kristallembryonen sich bilden. Die Kristallkörnchen hatten von Anfang an dieselbe Form. Über die ersten für Kristallausscheidungen angesehenen Bildungen, die Globuliten, Margariten, siehe die Werke von H. VOGELSANG und H. BEHRENS und die Untersuchungen von A. VAN BEMMELEN, sowie von H. VATER u. a.

Kristalle bilden sich leichter in einer ruhig stehenden Flüssigkeit als in einer bewegten, leichter in kleineren Flüssigkeitsmengen. Zur Kristallbildung muß die Flüssigkeit übersättigt sein. Es muß also ein Zustand geschaffen werden, in welchem nach der Vorstellungsweise der Molekularhypothese die Bewegung der Flüssigkeitsmoleküle entweder überhaupt wie bei viskosen Schmelzen eine geringere wird und dann nehmen die Flüssigkeitsmoleküle eine solche Lage ein, daß sie sich zu einem Kristall vereinigen können, oder aber es bilden sich wie bei wässrigen Lösungen Tröpfchen, die vielleicht bereits eine Molekularbewegung besitzen, die sie, wie H. BEHRENS sagt, befähigt, einander anzuziehen, sich regelmäßig zu gruppieren, zu vereinigen oder umzugestalten.

Von Wichtigkeit sind die durch das Wachstum entstehenden Konzentrationsänderungen, welche durch die bei der Kristallisation frei werdende Wärme verursacht werden;⁴ der Kristall wächst, indem er der übersättigten Lösung Substanz entzieht, wodurch die Übersättigung rings um den Kristall aufgehoben wird. Infolge der eintretenden Verminderung der Dichte steigt die in unmittelbarer Nähe des Kristalles befindliche Lösung auf, wodurch Strömungen entstehen. (Vgl. O. LEHMANN, Molekularphysik I, 296.)

Das Wachstum der Kristalle soll hier nur insoweit besprochen werden, als physikalisch-chemische Beziehungen finden. Von Wichtigkeit sind die Skelettbildungen und der Einfluß der Lösungsgenossen auf den Kristallhabitus.⁵ Die Wachstumsformen und die Skelettbildung hat O. LEHMANN⁶ geschildert. Je rascher die Bildung vor sich geht, je zäher die Lösung und je schwieriger die Substanz

¹ S. PICKERING nimmt an, daß in der Lösung bestimmte Hydrate existieren (Z. f. anorg. Chem. 6, 1894, 421.). Auch von den Vertretern der modernen Lösungstheorie wurde das Vorhandensein von Hydraten in Lösung angenommen; vergl. E. BAUR, Von den Hydraten, Abhandlung chem. Vorträge VIII, 18, Stuttgart 1903; R. KREMAN, Sitzungsber. d. k. Akad. Wiss. Wien, Math. nat. Klasse 113, 809, 865, 1904; vergl. Nachtrag. — ² Z. f. phys. Chem. I, 202, 1903; XLV, 566, 1903. — ³ Phil. Mag. 1901, II, 488. — ⁴ R. BRAUNS, chem. Mineralogie, p. 124. — ⁵ G. QUINCKE ist der Meinung, daß beim Wachstum der Kristalle eine Flüssigkeit zugegen sei, welche Globuliten bilden und unsichtbare Überzüge sowie Schaumstruktur erzeugen kann. Kristalle sind nach ihm erstarrte Schaummassen (Verh. d. phys. Ges., 102). Die Änderung der Kristallwinkel durch Lösungsgenossen erklärt er durch die Änderung der Grenzflächenspannung der Schaumwände gegen die Flüssigkeit. — ⁶ Molekularphysik I, 317.

löslich ist, um so mehr nehmen die Kristalle unregelmäßige Form an. Die Bedingungen für die Wachstumsformen liegen daher außer in der Natur der Substanz in der Wachstumsgeschwindigkeit, der Zähigkeit der Lösung oder bei geringen Konzentrationsströmen in dem ruhigen Stehen der Flüssigkeit. Wachstumsformen bilden sich nach R. BRAUNS dadurch, daß der wachsende Kristall die Form annimmt, mit der er den Widerstand, der von der umgebenden Lösung geleistet wird, am leichtesten überwinden kann. Je übersättigter die Lösung ist, um so größer ist der Druck, den er auf die umgebende Lösung ausübt und umgekehrt. Der Kristall ist daher bestrebt, eine möglichst schmale Oberfläche in den Richtungen, nach denen er sich vergrößert, der Lösung zu bieten und wird spießig ausgebildet werden. Wenn die starke Übersättigung aufgehoben wird, wachsen die Kristalle langsam und verdicken sich. In zäher Lösung bilden letztere schwerer wegen des größeren Widerstands, in übersättigten viskosen Lösungen bilden sich daher leicht Skelette.¹ Skelettbildung hängt auch von verschiedenen K.-G. nach verschiedenen Richtungen ab (p. 106).

Dagegen gibt O. LEHMANN eine andere Erklärung: Denken wir uns um einen Punkte einer übersättigten Lösung einen Kristall entstehen, so wird in der Nähe desselben die Konzentration verringert; diese ist von der Schnelligkeit des Wachstums und der Stärke des Diffusionsstromes abhängig; je größer ersteres, um so beträchtlicher ist die Störung der Konzentration. Wenn der Kristall nur substanzentziehend wirken würde, ohne sich zu vergrößern, dann ist die Kristalloberfläche eine Niveaulfläche, längs ihr herrscht die gleiche Konzentration der Sättigung. Eine Kugel in einiger Entfernung von dieser um ihren Mittelpunkt des Kristalls beschrieben, ist ebenfalls eine Niveaulfläche. Da die Konzentration stetig ändert, so ist dies auch für die Niveaulflächen der Fall; an den Stellen stärkster Zuschärfung müssen sie sich am dichtesten drängen, d. h. ist das stärkste Gefälle der Konzentration also auch der stärkste Diffusionsstrom. Denken wir uns nun die näheren Umstände der Kristallisation in sehr kurzen Intervallen in folgender Weise geändert: Nachdem der Kristall während des ersten Intervalls gewachsen, werde nun plötzlich sein Volum um das des aufgenommenen vergrößert, und zwar an jeder Stelle entsprechend der Menge der daselbst angelagerten Substanz. Ferner werde der Salzgehalt der Lösung um so viel vermindert als die Diffusion in Wirklichkeit zu wenig lieferte. Unter diesen Umständen wächst der Kristall nun bis zum Ende des zweiten Intervalls, alsdann werde wieder die Gestalt und die Konzentration der Lösung wie zu Ende des ersten Intervalls geändert usw. Der Kristall wird am intensivsten nach den Stellen stärkster Zuschärfung und zwar mit beschleunigter Geschwindigkeit wachsen, da ja die Zuschärfung immer zunimmt. Die Beschleunigung wird aber eine abnehmende, denn durch die Abnahme der Konzentration wird die Geschwindigkeit des Wachstums verringert. (Molekularphysik, I, p. 337.)

Wichtig ist für das Kristallwachstum die Lösungsgeschwindigkeit respective Wachstumsgeschwindigkeit, welche nach verschiedenen Richtungen verschieden sind. Der Lösungsdruck und daher auch die Löslichkeit verschiedener Stoffe sind verschieden. Die Lösungsgeschwindigkeit ist die Geschwindigkeit, mit der die Stoffe zur Grenzfläche diffundieren.

F. BECKE² stellte 1890 den Satz auf: Die wachsenden Kristalle umgeben sich mit jenen Flächen, für welche die Lösungsgeschwindigkeit ein Minimum ist, d. h. die also den größten Lösungswiderstand in dem betreffenden Medium haben. Die Flächen kleinster Lösungsgeschwindigkeit sind stets primäre Flächen. Nach der Art des Lösungsmittels wird die eine oder die andere Primärform das kleinste Minimum der Lösungsgeschwindigkeit besitzen und zur vorherrschenden sich ausbilden.

¹ R. BRAUNS, Chem. Min., p. 130. — ² G. TSCHERMAKS Min.-petr. Mitt. 1890, Bd. 1, p. 418.

Einfluß der Lösungsgenossen auf die Form und Größe der Kristalle.

Eine nur wenig aufgeklärte Erscheinung ist die, daß Lösungsgenossen auf Habitus, Größe der Kristalle Einfluß haben; Beobachtungen hierüber liegen vor.¹

Die Erscheinung ist, wie J. W. RETGERS sagt, eine fast unbegreifliche, sie liegt in der verschiedenen Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallflächen eines Kristalls. In verschiedenen Lösungen ist die Kapillarattraktion zwischen Fläche und Lösung eine verschiedene.

Am besten kann man sich den Einfluß der Lösungsgenossen durch die Angaben P. CURIES erklären, nach welcher durch Hinzutritt eines neuen Körpers die Oberflächenspannung eine andere wird.

R. BRAUNS (chem. Min., 138) beobachtete, daß durch Zusatz von Chlor- und Magnesiumsulfat zu Chlornatrium sich Oktaeder des letzteren abscheiden.

J. W. RETGERS hat den Einfluß der Lösungsgenossen auf die Kristallisation von Salzes, Chlorkaliums, Salmiaks studiert. Bei Chlorkalium haben nur Harnstoffchlorid und Kadmiumchlorid Einfluß. Auf die Kristallisation des KCl wirkt Bleichlorid; es bilden sich Oktaeder. Bei Salmiak wirkt Würfelfbildend. Auch die Metallchloride haben Einfluß, am meisten FeCl_2 , CoCl_2 , MnCl_2 , FeCl_2 ; diese geben Würfel, AlCl_3 dagegen er-
gibt Oktaeder. (Weitere Beispiele siehe bei R. BRAUNS [l. c., 139].)

Die Kombination von 100 und 111 zeigender Chlornatriumkristall wird in Lösung von Chlornatrium sich so verhalten, daß die Oktaederflächen wachsen, und man erhält schließlich einen reinen Würfel; gibt man Harnstoff in Lösung, so tritt das Umgekehrte ein, man bekommt ein Oktaeder. Dies nach J. W. RETGERS durch die Kapillarattraktion erklären, indem die Kapillarattraktion der harnstoffhaltigen Lösung auf einer Oktaederfläche sehr groß ist. Diese saugt sich fortwährend an der Oktaederfläche an, verdrängt dadurch die NaCl-ärmere Lösung und ermöglicht eine rasche Nahrung der Oktaederfläche.² Die Hauptursache liegt nach J. W. RETGERS daher in der Kapillarattraktion, welche bei verschiedenen Flächen und in verschiedenen Lösungen verschieden ist.

H. VATER³ beeinflussen die Lösungsgenossen je nach der Menge, in der sie zugegen sind, die Kristallisation in verschiedener Weise; zur Erzielung bestimmter Einflüsse müssen gewisse, dem Werte nach noch unbekannte Mengen zugegeben sein, dies würde also dem Massengesetze entsprechen.

Führt hier den Begriff des Schwellenwertes ein zur Bezeichnung der Menge eines Lösungsgenossen, die gerade noch die Kristallisation bewirkt. Um jedoch die betreffende Verbindung zu veranlassen, daß sie wasserhaltig wird, müßte man eine gewisse Menge von Lösungsgenossen zusetzen; diese hierzu hinreichende Menge wird als Höhenwert bezeichnet. Letzterer ist für wasserhaltigen Verbindungen offenbar ab von der Dampfdruckerniedrigung, welche der Lösungsgenosse in der Lösung erzeugt. Sinkt durch Zusatz von Lösungsgenossen der Dampfdruck unter den Dissoziationsdampfdruck des Kristallwassers des Kristallhydrats, so muss das wasserärmere Hydrat resp. die wasserfreie Verbindung auskristallisieren. Seine Resultate bei Calciumkarbonat sind:

Der Einfluß der Lösungsgenossen auf die Kristallisation ist um so größer, je weiter diese vor sich geht.

Die Angabe H. CREDNERS, daß das Calciumkarbonat aus calciumsulfatlösungen teilweise als Aragonit kristallisiere, beruht auf Irrtum.

Calciumkarbonat scheidet sich aus kohlensaurer Lösung in Gegenwart von K- und Na-Sulfat bei 20° ausschließlich als Kalkspat aus. In

RETGERS, Z. f. phys. Chem. IX, 1892, p. 298; vergl. R. BRAUNS, Chem. Min., p. 138. — RETGERS, Z. f. phys. Chem. IX, 269. — ³ Z. f. Krist. 30, 1898, 295.

Calciumbikarbonatlösungen mit einem Sulfatgehalte, welcher unter dem Schwellenwerte bleibt, bildet der Kalkspat ebenso wie in zusatzfreien Calciumbikarbonatlösungen reine Grundrhomboeder. Mit steigender Konzentration nimmt die Flächenausdehnung und die Steilheit des negativen Rhomboeders stetig zu. Mit fortgesetzter Steigerung des Gehaltes der Lösung an einem der drei Sulfate nimmt die Ausdehnung und die Steilheit des negativen Rhomboeders noch mehr zu. Bei fernerer Steigerung des K-Sulfates über 0,0152 Mol. im Liter tritt zwischen 0,05 und 0,125 Mol. zu den vorhandenen Formen noch das basische Pinakoid hinzu. Dann verschwindet allmählich das Grundrhomboeder und es bildet sich bei 0,5 Kaliumsulfat ausschließlich die Kombination eines steilen negativen Rhomboeders mit dem basischen Pinakoid.

Das Natriumsulfat bewirkt bei einer Steigerung des Gehaltes der Lösung über den der gesättigten Gipslösung entsprechenden hinaus, daß die steilen negativen Rhomboeder des Calcits zunächst prismenähnlich werden. Zwischen 0,125 und 0,25 Mol. erreicht der Gehalt der Natriumsulfatlösungen einen ausgesprochenen Höhenwert. Bei demselben geht das steile negative Rhomboeder in das Prisma erster Ordnung über und die so entstandene Kombination ändert sich bei fernerer Steigerung der Konzentration bis auf 1 Mol. und bis zur Sättigung nicht mehr.

Einen Einfluß üben bekanntlich die Lösungsgenossen auf die Entstehung polymorpher Formen aus. Man muß zur Erklärung annehmen, daß hier die Umstände, die sonst den Kristallhabitus ändern, zu einer vollkommenen Änderung der Molekularanordnung führen; es dürften also die folgenden Betrachtungen P. CURIES zur Erklärung herbeizuziehen sein, eine wirkliche Erklärung ist aber bisher noch nicht möglich gewesen.

Ein Beispiel dafür haben wir bei arseniger Säure, bei welcher monokline Kristalle aus einer Lösung, die arsenigsaures Kali enthält, sich schon bei niedriger Temperatur ausscheiden. Bei Anwesenheit von Strontiumkarbonat oder eines Blei- oder Baryumsalzes scheidet sich kohlenaurer Kalk als Aragonit aus. Wichtig sind auch die Beobachtungen an Schwefel.¹

Wie erwähnt hat H. VATER² den Einfluß der Lösungsgenossen bei der Kristallisation des Calciumkarbonats, dann von Calcium-, Kalium- und Natriumsulfat studiert. Auch hier bestätigt er, daß der Einfluß um so größer ist, je langsamer er vor sich geht. Bei Gegenwart genannter Sulfate wird nur Calcit gebildet.

Erklärungsversuche. — Obzwar eine befriedigende Erklärung des Einflusses der Lösungsgenossen auf die Kristallform bisher noch nicht gefunden wurde, so haben wir doch Anhaltspunkte bezüglich der Kräfte, welche hierbei mitwirken.

An der Grenzfläche eines festen und eines flüssigen Körpers finden ähnliche Vorgänge statt, wie an den von W. GIBBS betrachteten Grenzflächen flüssiger und gasförmiger Stoffe. Zur Bildung einer gegebenen Oberfläche muß eine Energieänderung stattfinden, die der Größe der Oberfläche und einer Größe σ proportional ist. Die Größe σ ist nach den Ausführungen von W. GIBBS³ bei Kristallen eine unstetige Funktion der Richtung der Fläche, dergestalt, daß sie bei bestimmten Lagen der Fläche eine Anzahl scharfer Minima besitzt.

Zwischen einem festen Körper und einer Flüssigkeit existiert Oberflächenspannung,⁴ und der Kristall, der in seiner festen Lösung weiter wächst, hat das Bestreben, eine möglichst kleine Oberfläche zu bilden, d. h. eine Kugeloberfläche. Dem wirkt aber die Kristallisationskraft des Kristalls entgegen, es bildet sich dann unter dem Widerspiel beider Kräfte eine Form, bei der die Gesamtenergie der Oberfläche ein Minimum ist. Dies läßt sich am besten durch folgende Betrachtung P. CURIES darstellen.

¹ Siehe R. BRAUNS, Chem. Min. 157 u. N. J. f. Min. 1899. — ² Z. f. Krist. 30, p. 485; Z. f. Krist. 31, 538; Ber. d. K. sächs. Ges. d. Wiss. 1899. — ³ W. OSTWALD, Allg. Chem. II (2), 141—147. — ⁴ G. QUINCKE, W. Ann. 2, 1877, 145.

Die Theorie P. Curies über das Wachstum der Kristalle.¹

Nehmen wir irgend einen Körper, der deformiert werden kann und beachten wir nur die Kapillarkräfte, so wird die innere Energie dieselbe sein für die Elemente von demselben Volumen, welche genügend von der Oberfläche entfernt sind. An der Oberfläche jedoch haben die Volumenelemente eine mittlere Energie, welche von der der inneren Teile abweicht. Von der Totalenergie ist ein Teil proportional dem Volumen, die andere der Flächenausdehnung; bei Deformationen ist die Volumenergie konstant und die Änderung der totalen Energie proportional der Variation der Oberfläche.

Die Kapillarkonstante A der Oberfläche ist die Energie, welche man verausachen muß, um die Oberfläche um eine Einheit zu vergrößern. Wenn mehrere Trennungsflächen S, S_1, S_2 , deren Kapillarkonstanten A, A_1, A_2 sind, den Körper begrenzen, so muß die stabile Form die sein, für welche $AS + A_1S_1 + A_2S_2$ ein Minimum ist. Nehmen wir einen Kristall in seiner Mutterlauge, so wird die Oberflächenenergie allein veränderlich sein; der Körper hat das Bestreben, eine Form zu bilden, für welche die Gesamtenergie seiner Oberfläche ein Minimum ist. Jede Fläche hat eine andere Kapillarkonstante, da sonst der Körper die Kugelform annehmen würde. Nehmen wir den Fall eines quadratischen Prismas und sei x die Seite der Basis, y die Höhe des Prismas, A die Kapillarkonstante auf den Seitenflächen, B auf der Basis, so hat man dann für die Oberflächenenergie

$$E = 4xyA + 2x^2B.$$

Gleichgewicht wird herrschen, wenn bei gegebenem Volum $V = x^2y$ des Kristalls die Energie E ein Minimum ist; das tritt ein, wenn

$$\frac{AV}{x^2} = Bx \text{ oder } \frac{x}{y} = \frac{A}{B}.$$

Ähnliche Berechnungen kann man für ein Oktaeder und Würfel anstellen. Ein reguläres Oktaeder kann mit einem Würfel nur dann zusammen vorkommen, wenn

$$\frac{1}{\sqrt{3}} < \frac{A}{B} < \sqrt{3},$$

wobei A die Kapillarkonstante der Würfelfläche, B die der Oktaederfläche ist, wenn der Kristall würde nur die Würfelform annehmen, wenn $\frac{A}{B} < \frac{1}{\sqrt{3}}$, dagegen

nur die Oktaederform, wenn $\frac{A}{B} > \sqrt{3}$.

Nach G. WULFF² ist die Entfernung der Oktaederfläche und der Würfelfläche vom Zentrum proportional den Kapillaritätskonstanten dieser Flächen.

Wenn nun mehrere Kristalle von stabiler Form in ihrer Mutterlauge beisammen sind, so wird die Gesamtheit der Kristalle dann die minimale Energie zeigen, wenn ihre Gesamtoberfläche die kleinste ist, also wenn nur ein Kristall sich bildet; daher müssen sich die großen Kristalle auf Kosten der kleinen vergrößern. Damit in Zusammenhang steht die Tendenz eines zerbrochenen Kristalls

¹ Bull. soc. min. 1885, VIII, 145; W. OSTWALD. Allg. Chem. I, 940. — ² Z. f. Krist. 34, 101, 514. Nach E. RIECKE beruht das Wachstum eines Kristalls darauf, daß ein vorhandener Kern auf die Moleküle der kristallisierenden Substanz zugleich anziehende und richtende Kräfte ausübt. (Ann. d. Phys. 3, 1900, 543.)

- 1. der kleinster Energie, also die Kristallform, die für Gleichgewichtszustände giltig ist.
- 2. das Wachstum, behinderter Diffusion wirke entgegen, daher tritt dann Skelettbildung auf.
- 3. die Ungleichgeschwindigkeiten der Flächen prägen sich auf die Mutterlauge.
- 4. des Einflusses der Lösungsgenossen.
- 5. der verschiedenen Flächen eines Kristalls, die im allgemeinen verschieden sind, diese Spannungen durch Veränderung der Kristallform verschieden und keineswegs dem ursprünglichen Habitus.
- 6. Daraus folgt aber eine relative Änderung der Kristallform.
- 7. der Lösungsgenossen, welche die Oberflächenspannung aussetzen, in die Grenzfläche einwandern müssen.
- 8. der Resultaten:
- 9. dass desselben Kristalls ist der Randwinkel, der an verschiedenen, am kleinsten auf der häufigsten Fläche.
- 10. der Verunreinigung seiner Mutterlauge.
- 11. der neuen Mutterlauge den kleinsten Randwinkel.
- 12. der neuen Kristallform die herrschende Kristallform.
- 13. durch Zugabe von Harnstoff die Kristallform von der Oktaederform übergeht. Bei einem Kristall, der auf, deren Adhäsionskonstante den größten

der Oberflächenkräfte auf die Kristallbildung, die Struktur der Kristalle der Mineralien hat sich auch O. M. M. das Prinzip der kleinsten Oberfläche, welches besagt, dass ein Kristall und seiner gesättigten Lösung ist, wenn die Größe der Berührungsfläche ein Minimum ist. Es wäre dies wieder mit der Theorie bringen.

der Kristallbildung und ihrem Verhältnis zu den verschiedenen jenes Gesetz eine Rolle. Letztere erfolgen, wenn die Oberfläche möglichst verringert wird.

der verschiedenen Kristalle haben fremde Substanzen oder die Anmut an Einschlüssen ist keine zufällige.

der erklärt dies auf folgende Weise: Ein im Wachstum

der von einem Hof eben gesättigter Lösung ist, wenn

der gelöste feste Substanz wandert sozusagen infolge

der gesättigten Hof nach dem Kristall. Findet diese Diffusion

der sich die feste Substanz auf der vorigen Schicht

der statt, so entstehen in dem gesättigten Hof

der, welche den Kristall nur an einigen Stellen berührt

der, an den Stellen findet Wachstum statt; wird eine der

der, die fortwachsen, so entsteht ein Mutterkorn

der, die Diffusion ist, um so weniger entstehen. So

der große Quantitäten reinere Kristalle.

1. Z. f. K. 147. — 2. Vergl. Literatur bei F. FMSLANDER und F. F. N.

3. Z. f. K. 318; W. OSTWALD, l. c. — 4. Z. f. K. 26, 557, 1896. — 5. Z. f. K.

6. Z. f. K. 150.

Einfluß fremder Beimengungen auf die Größe der ausgeschiedenen Kristalle.

J. W. RETGERS¹ stellt den Satz auf: Alle kristallinen Substanzen haben gleichen Umständen bei der Züchtung jede für sich ein bestimmtes Maximum Größe ihrer Kristalle.

Der Unterschied des starken Kontrastes des Maximums für verschiedene alle liegt nicht in der Löslichkeit.

Nach J. W. RETGERS können große Kristalle mit einer stark übersättigten Lösung erübrung sein, ohne durch Fortwachsen die Übersättigung aufzuheben. Die Aktivität der Oberfläche nimmt mit der Größe des Kristalls zu. Die Wachstumsgeschwindigkeit, welche im Anfange sehr groß ist, nimmt rasch ab und ist bald nicht mehr direkt zu beobachten. Denkt man sich die Änderung der Wachstumsgeschwindigkeit mit der Zeit graphisch dargestellt, indem man sie d. h. also $\frac{dV}{dt}$

(V = Volum des Kristalls, t = Zeit) als Ordinate, t als Abszisse aufträgt, so erhält man folgende Kurve (Fig. 57):

Was die Frage anbelangt, ob es möglich ist, durch Zugabe anderer Substanzen größere Kristalle zu erreichen, scheint sie mir bei Schmelzen nicht gelöst, da wir gerade durch Zusätze große Kristalle erhalten, ohne dieselben aber nicht, hier ist aber die Ursache der Wachstumsgeschwindigkeit die Viskosität, welche sie einflußt. Durch Erhöhung der Übersättigung kann man nach

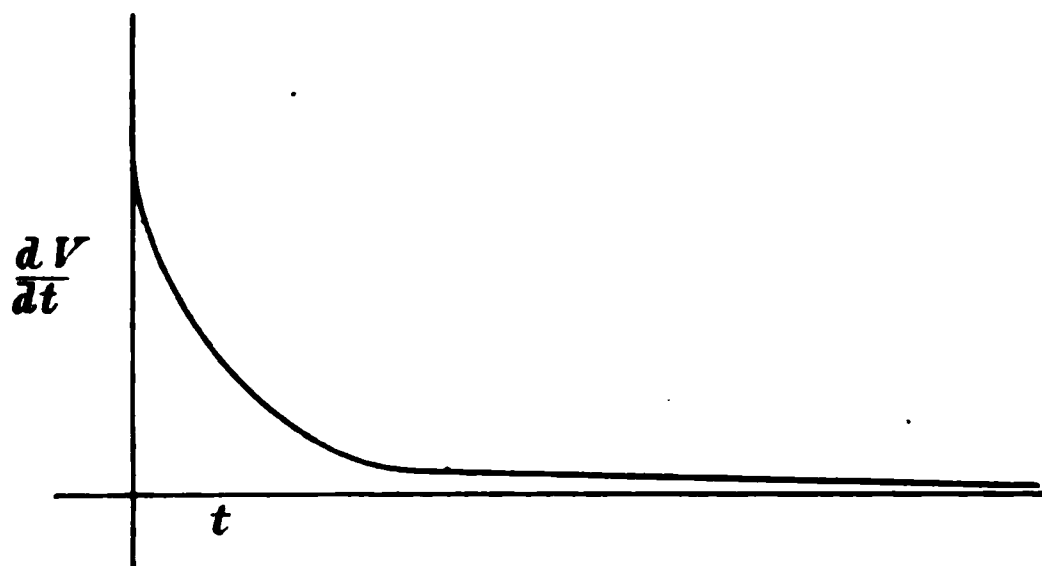


Fig. 57.

V. RETGERS den genannten Zweck erreichen. In Lösungen geschieht dies durch Einbringung einer Substanz in die Lösung, welche mit der gelösten eine leicht zersetzbare chemische Verbindung bildet. Diese Verbindung muß leicht zerfallbar sein, damit sie leicht ihren einen Bestandteil zur Vergrößerung der Kristalle abgibt. So wirkt Kupferchlorid günstig auf die Bildung großer NaCl-Kristalle; nach H. v. FOULLON wirkt Zusatz von Eisenchlorid günstig auf die Größe von Salmiakkristallen. Bei Schmelzen wirken Wolframsäure, Chloride, Oxide als Kristallisatoren.

G. WULFF erklärt die Verlangsamung des Wachstums durch das Aufhören der Konzentrationsströmungen. Die Wachstumsgeschwindigkeit hängt auch von der Neigung der Fläche zum Horizont in der Mutterlauge ab.

Bereits L. LECOQ DE BOISBAUDRAN (C. R. **88**, 1879, 629) gab an, daß eine übersättigte alkalische Alaunlösung, welche Würfel absetzt, bei bestimmter Temperatur eine andere Dichte haben müßte, als wenn sie Oktaëder absetzen würde, im ersten Falle wäre die Konzentration größer.

L. WULFF² ist der Ansicht, daß das Aufhören des Wachstums großer Kristalle durch zu erklären sei, daß sie immer mehr Unreinigkeiten aufnehmen; er weist auf die Strömungen in den Kristallumkreisen hin. L. WULFF, welcher durch regelmäßige Bewegung die Konzentrationsdifferenzen der Lösung aufhebt, nimmt an, daß diese die Ursache der Unvollkommenheit der Kristalle sind.

Immerhin scheint der Größe des Kristalls doch auch eine Grenze gezogen zu sein, wenn auch der Satz J. W. RETGERS kaum erklärlich ist, daß jeder Substanz eine bestimmte bei verschiedenen Stoffen verschiedene Grenze gegeben ist.

¹ Z. f. physik. Chemie IX, 1892, 278. — ² Z. f. Krist. **22**, 273.

Einfluß der Konzentrationsströme.

Konzentrationsströme üben auf den Kristallhabitus Einfluß aus, ebenso auf die Oberflächenbeschaffenheit und Größe der Kristalle, wie aus den Arbeiten von G. WULFF, Z. WEYBERG, P. GAUBERT hervorgeht.

G. WULFF¹ zeigt, daß die Geschwindigkeit des Wachstums verschiedener Flächen, sowie die Auflösungsgeschwindigkeit von Konzentrationsströmungen einflußt wird; bei schwachen Strömungen wächst der Kristall regelmäßiger als bei starken. Die Wachstumsgeschwindigkeit des MOHRschen Salzes nimmt mit Abnahme der retikularen Flächendichte zu, am stärksten entwickeln sich die Kristallflächen, welche die geringste Wachstumsgeschwindigkeit besitzen.

H. MIERS² ersann eine Methode, um die Kristalle während des Wachstums zu messen und beobachtete, daß die Oktaederflächen bei Alaun während des Wachstums nicht auftraten, sondern sehr flache Triakisoktaeder.

Den Einfluß der Konzentrationsströme auf Oberfläche und Habitus der Kristalle untersuchte auch Z. WEYBERG bei Alaun und konstatierte, daß die verschiedenen Flächen verschieden schnell wachsen. Auch auf den Habitus wirken sie in schwach übersättigten Lösungen bis 1,5 ‰ nur wenig, in stärkeren, 2 ‰, werden die auf der Oktaederfläche liegenden Kristalle mehr tafelartig; ebenso wirken sie auf die Entwicklung von breiten Abstumpfungsflächen, wobei geringe Entfernung und große Zahl der Kristalle günstig wirken. Zwischen den Konzentrationsströmungen und der Entstehung von Einschlüssen existiert auch ein Zusammenhang.³ Letztere entstehen durch Störungen der Ströme an den Grenzen von Flächen, die mit verschiedener Geschwindigkeit wachsen.

Z. WEYBERG ist nicht der Ansicht J. W. RETGERS, daß, wenn die Ströme ihre volle Stärke erreicht haben, die primären Kristalle nicht mehr wachsen können. Die Geschwindigkeit des Wachstums des ganzen Kristalls nimmt zu mit der Vergrößerung seiner Oberfläche und fällt mit der Erniedrigung der Übersättigung ab. Die Geschwindigkeit nimmt so lange zu, bis die Konzentrationsströme die volle Stärke erreicht haben, später nimmt sie ab.

P. GAUBERT⁴ hat ähnliche Versuche wie J. W. RETGERS ausgeführt und fand, daß Konzentrationsströme das Wachstum beeinflussen. Unter den beeinflussten Lösungsgenossen sind diejenigen, welche sich mit dem Kristall zusammenlagern, z. B. Farbstoffe, von den übrigen zu trennen. Interessante Beeinflussungen des Kristallhabitus ergab sich bei der Wirkung des Methylenblaus auf salpetersaurem Harnstoff. Gips färbt sich mit Methylenblau, wird pleochroitisch und streckt sich nach der Achse *a*. Auch auf die orangefarben pigmentierten Wulfenitkristalle von Arizona dürfte der Farbstoff bezüglich der Kristallform einen Einfluß haben. Einschlüsse bilden sich dort, wo zwei Konzentrationsströme sich dem Kristall begegnen.

Ebenso wie Farbstoffe können aber auch farblose Substanzen einwirken und die Kristallform beeinflussen; wenn sie in kleinen Mengen auftreten, wenn sie analytisch nicht mehr nachweisbar sind, wenn aber gefärbte Kristalle das Pigment haben, welches nicht kristallographisch orientiert ist, so hat dieses keinen Einfluß auf die Kristallform, was G. WYROUBOFF bei mit Karmin gefärbtem Kochsalz nachwies.⁵

Die Kristallform eines Körpers hängt nach P. GAUBERT⁶ ab: 1. von der Kristallisationsgeschwindigkeit (Wachstumsgeschwindigkeit); 2. von der Anwesenheit fremder Körper in der Mutterlauge.

Im letzteren Falle genügt eine kleine Menge zur Beeinflussung, wenn diese von dem Kristall aufgenommen wird; ist dies nicht der Fall, so bedarf es größerer Mengen.

¹ Z. f. Krist. 1901, 34, 451; siehe die teilweise abweichenden Bemerkungen von H. H. Miner. Centralbl. 1901, 754. — ² Report British Association 1894, 654; siehe auch Phil. T. 1903, 202. — ³ Z. f. Krist. 1902, 36, 40. — ⁴ Bull. soc. min. Bd. 25, 1902, 233. — ⁵ Bull. soc. nat. Moscou 1866, 39, p. 150. — ⁶ Bull. soc. min. 25, 1902, 233.

ungen von Lösungsgenossen. Jedenfalls ist aber auch der Einfluß der Temperatur zu berücksichtigen; LECOQ DE BOISBAUDRAN meinte, daß bei starker Über-
sättigung, wenn sich nur eine Art von Flächen bildet, nach dieser das Wachstum
am schnellsten ist.

Wichtig für die Kristallform eines Kristalles ist meiner Ansicht nach vor-
 allem die Wachstumsgeschwindigkeit als vektorielle Eigenschaft, sie ist von der
Lösungskonzentration abhängig. Die Kapillaritätskonstante zwischen Flüssigkeit
und Kristallfläche ist eine vektorielle Eigenschaft, wie auch ein Versuch P. GAUBERTS
zeigt. (Vergl. P. PAVLOW im Nachtrage.)

P. GAUBERT meint, daß ein Kristall nach einfachen Formen Würfel, Oktaeder
am schnellsten wächst; in diesem Falle wird er nicht von den Lösungs-
genossen beeinflusst. Jedenfalls spielt die Oberflächenspannung nach der P. CURIE-
schen Auffassung eine bedeutende Rolle. Ist die Kristallisation sehr langsam, so
wird nicht nur der Kristall flächenreicher, sondern es bilden sich dann hemiödr-
ische, tetartoödrische Flächen.

Die Bildung von Zwillingen ist nicht zu beobachten bei rascher Fällung, fremde
Substanzen wirken auch hier nicht ein. Nach P. GAUBERT wirken nur solche Zu-
sätze, welche die BROWNSche Molekularbewegung zeigen; diese soll einfache
Kristalle zu Zwillingen zusammentreten lassen.

Das Ausheilen der Kristalle zeigt ebenfalls, daß den Richtungen senkrecht
zu den vorherrschenden Flächen ein langsames Wachstum zukommt, als den
Zwischenrichtungen, welche schneller wachsen. Wenn man eine Ecke eines
Kalkoktaeders wegbricht und den so verletzten Kristall in seine übersättigte Lösung
bringt, so wächst er weiter, aber auf der Bruchfläche wächst er viel schneller,
so daß der Kristall die Tendenz hat, die ursprüngliche Form des Kristalls wieder
herzustellen. A. RAUBER hat diesbezüglich viele Versuche angestellt.

Die Kristallisationsfähigkeit von Mineralien in wässrigen Lösungen
ist wenig untersucht, sehr groß ist sie nach R. DELKESKAMP bei Calcit, Gips,
Baryt, die trotz vieler Verunreinigungen große Kristalle bilden. (Z. f. Naturwiss. 75,
185, 1902.) Über Abscheidungsgeschwindigkeit aus wässrigen Lösungen wären
noch in den einzelnen Fällen Messungen auszuführen.

Pyroelektrizität und Auflösung. — J. BECKENKAMP¹ hat die Eigenschaft
der Pyroelektrizität im Zusammenhange mit der Auflösung und Bildung der Kristalle
betrachtet. Gestützt auf die Arbeiten von G. HANCKEL und E. RIECKE² glaubt er,
daß bei Baryt die Auflösung eines Kristalls von BaSO_4 durch K_2CO_3 von den
elektrisch positiven Stellen nach den elektrisch negativen leichter vor sich gehe,
als umgekehrt und dem Gesetze der Elektrolyse entsprechend derartig erfolge, daß
das Kation K , des Lösungsmittels vorwiegend nach der negativen Seite, das
Anion SO_4 des Kristalls vorwiegend nach der positiven Seite wandert. Bei
der Auflösung von Baryt in Schwefelsäure soll das wirksamere Kation des
Kristalles Ba vorwiegend nach der negativen Seite wandern.

Bei der Auflösung eines Aragonitkristalls durch HCl wandert das wirksamere
Anion Cl des Lösungsmittels vorwiegend nach der positiven Seite. Ähnliches gilt
auch für das Kristallwachstum. Barytkristalle zerfallen in zwei Abteilungen, die
verschiedenes elektrisches Verhalten zeigen; beide Arten verhalten sich auch beim
Wachstum verschieden, bei den einen kehren nach J. BECKENKAMP die zuletzt
angeschossenen Moleküle ihre freien negativen Enden gegen die Lösung, bei den
anderen ist dies umgekehrt. J. BECKENKAMP stellt folgende Sätze auf:

Die Auflösung der Kristalle und die elektrische Polarität der Moleküle
stehen in kausalem Zusammenhang.

Die Bildung der Kristalle und die elektrische Polarität der Moleküle stehen
in kausalem Zusammenhang. Die Skelettbildung ist eine Folge der elektrischen

¹ Z. f. Krist. 28, 1897; Zur Symmetrie der Kristalle, 591. — ² Z. f. Krist. 13, 577, 15, 312.
DOELTER, Physik.-chem. Mineralogie.

Polarität der Moleküle. Ich halte die Konzentration der Lösung und die Wachstumsgeschwindigkeit als vektorielle Eigenschaften für maßgebend.

Oberflächenspannung und Löslichkeit.

G. A. HULETT¹ hat im Anschluß an J. J. THOMSON und W. OSTWALD Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Löslichkeit erforscht. Wenn feines Pulver in eine normal gesättigte Lösung gebracht wird, können die groben Teilchen im Gleichgewicht mit der Lösung sein, aber nicht die kleinsten; diese lösen sich sofort auf. Dadurch aber wird die Lösung übersättigt in bezug auf die groben und Ausscheidung tritt ein. Die größeren Kristalle wachsen also auf Kosten der kleineren. Die Löslichkeit eines Körpers ist eine Funktion seiner Oberflächenenergie, mit der Verkleinerung seiner Teilchen vergrößert sie sich.

Die Konzentration einer Lösung variiert mit der Korngröße des Körpers, und diese Unterschiede sind bei Elektrolytlösungen durch die Leitfähigkeit meßbar.

Aus seinen Versuchen über rotes und gelbes Quecksilberoxyd schloß W. OSTWALD,² daß dadurch auch der quantitative Nachweis für den Einfluß der Oberflächenenergie auf das chemische Gleichgewicht erbracht sei. Die Sättigungskonzentration von löslichen Stoffen ist von der Korngröße abhängig.

Der Wert der Oberflächenspannung zwischen festen Körpern und den gesättigten Lösungen läßt sich dadurch berechnen:

Es sei r der Radius des kugelförmig gedachten Kornes, φ das Molekularvolumen des festen Stoffes bezogen auf sein Molekulargewicht in der Lösung,

das Volumen eines Kornes $\frac{4}{3} \pi r^3$ und die Zahl n der Körner auf ein Mol

$\frac{3 \varphi}{4 \pi r^3}$. Die Oberfläche jedes Kornes ist $4 \pi r^2$, die Gesamtoberfläche ω eines Moles

$\omega = \frac{3 \varphi}{r}$. Man bestimmt nun für zwei Korngrößen r_1 und r_2 die betreffenden

Löslichkeiten c_1 und c_2 . Aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik

folgt, daß die isotherme osmotische Arbeit $R T \ln \frac{c_2}{c_1}$ gleich der Änderung der Oberflächenenergie ist. Letztere ist aber das Produkt aus der Änderung der Ober-

$$3 \varphi \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

flächenenergie mit der Änderung der Oberfläche und ist

$$- 3 \varphi \gamma \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) = R T \ln \frac{c_2}{c_1}$$

$$\gamma = - \frac{R T}{3 \varphi \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

G. A. HULETT berechnete für Gips die Oberflächenenergie für 1 qcm der gesamten Oberfläche mit 136 ergs. Der berechnete Wert ist vielleicht etwas zu klein.

Es ist aber zu berücksichtigen, daß die Teilchen keine Kugeln sind.

¹ Z. f. phys. Ch. XXXVII, 385. — ² Z. f. physik. Chem. XXXIV, 500. Vergl. A. MITTASCH, ebenda XL, 38, 1902; J. J. THOMSON: Anwendungen der Dynamik auf Physikalische Chemie (Leipzig 1890 bei G. Engel), p. 299; über den Einfluß der Oberflächenenergie auf die Aufnahme und Abgabe von Wasser durch Zeolithpulver vergl. p. 174 G. FRIEDEL.

Mineralpulvern weicht die Form feinsten Pulvers, wie man sich unter dem Mikroskop überzeugen kann, sehr von der Kugelform ab, insbesondere ist die durch Haltbarkeit erzeugte Abweichung zu berücksichtigen. Erinnern möchte ich hierbei, daß verschiedene Flächen eines Kristalles verschiedene Löslichkeit haben.

Der Mechanismus des Wachsens größerer Kristalle auf Kosten kleinerer ist nichts weiter als ein beständiges Lösen der kleinen Teile und Wiederausfällen in Form der großen. Aus der Analogie zwischen Dampfdruck von Flüssigkeiten und Lösungsdruck fester Körper können wir dies auch so ausdrücken, daß der Lösungsdruck eines festen Körpers und folglich seine wirkliche Löslichkeit ebenfalls eine Funktion der Oberflächenenergie ist. Die Löslichkeit eines Stoffes muß sich bei konstanter Temperatur mit der Verkleinerung der Teilchen vergrößern.

Umkristallisierung amorpher Körper.

Amorphe Phasen haben größeren Energiegehalt als kristallisierte, sie sind unbeständiger; in Berührung mit Kristallen wandeln sie sich von selbst in Kristalle um. Amorphe Niederschläge lassen sich durch Temperaturschwankungen in Kristalle umwandeln, und es wird in der mineralogischen Synthese davon vielfach Gebrauch gemacht.¹ Die amorphe Phase hat größere Löslichkeit; ist eine Lösung für letztere gesättigt, so wird sie für die kristallisierte Phase übersättigt sein und es wird zur kristallinen Abscheidung kommen, wenn die Übersättigung einen bestimmten Betrag überschritten hat oder wenn Kristallkeime, die gerade in obigen Fällen vorhanden sind, die Übersättigung aufheben. Wenn die Löslichkeit beider Phasen größere Unterschiede zeigt, so gelingt die Umkristallisierung um so leichter. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist oft recht klein; wenn der Versuch durch lange Zeit ausgedehnt wird, können merkliche Resultate eintreten; zur Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit wenden wir Druck- und namentlich Temperaturerhöhung an. Ebenso können feine kristalline Pulver in gröbere Kristalle umgewandelt werden nach dem Prinzipie P. CURIES, daß größere Kristalle auf Kosten kleiner wachsen.

Im Laboratorium bekommen wir beim Fällen von Metallsalzlösungen mit Schwefelwasserstoff nur amorphe Niederschläge, also eine metastabile Form statt der stabilen Kristallform, weil sich eben nach der Regel von W. OSTWALD zunächst die unbeständigere Form bildet. In der Natur geht aber der Prozeß in stark verdünnten Lösungen und mit unendlicher Langsamkeit vor sich, es bilden sich bei solchen Prozessen niemals amorphe, d. h. unbeständige Körper.

Man kann aber durch monatelanges Umkristallisieren schließlich auch im Laboratorium in engen Röhren Kristalle erhalten, insbesondere unter Benutzung von Temperaturschwankungen. Hierbei leisten gewisse Stoffe, die nicht an dem Endresultat der Reaktion partizipieren, durch Beschleunigung der Reaktion gute Dienste; solche Substanzen nennen wir Katalysatoren.

Einfluß der Katalysatoren. Bereits bei Reaktionen im Schmelzfluß sehen wir den Einfluß der Katalysatoren (p. 117), von denen das Wasser, das ja bei hohen Temperaturen dissoziiert ist, durch die Wasserstoffionen wirkt. Wie bei jenen wirken Fluorwasserstoff resp. Chlorwasserstoff sehr häufig, wie das W. BRUHNS direkt nachgewiesen hat.²

Bei der Bildung von Sulfiden aus schwer löslichen Metallchloriden machte ich³ die Wahrnehmung, daß die Gegenwart des kohlensauren Natrons die Bildung kristallisierter Verbindungen beschleunigt, zum Teil sogar allein ermöglicht. Eine chemische Wirkung übt es jedoch nicht aus, es handelt sich nur um Umkristallisierung von amorphen Niederschlägen. Das Natronkarbonat wirkt als Reaktionsbeschleuniger bei der Umwandlung der amorphen Phase in die kristallisierte.

¹ C. DOELTER, Chem. Mineral. 120. — ² N. J. f. Min. 1899, II, 62. — ³ Z. f. Krist. 1885, p. 29.

Der Einfluß solcher Kristallisatoren auf die Kristallbildung ist noch wenig erforscht. In manchen Fällen, wie bei nahezu unlöslichen Substanzen, handelt es sich darum, die Löslichkeit zu erhöhen. Wir hätten es also mit der Löslichkeitsvermehrung bei Ionenbildung ev. nach dem W. NERNSTschen Gesetze, zu tun.

In den meisten Fällen haben wir es mit Reaktionsbeschleunigung ohne nachweisliches Eingreifen dieser Kristallisatoren in die Reaktion zu tun, also mit Katalysatoren. Wo kleine Mengen von Wolframsäure oder Flußsäure genügen, um Kristallisation zu erzeugen, dürfte es sich bei diesen Kristallisationsagenzien um Katalyse handeln. Hierbei sehen wir, daß, wie früher bei Schmelzflüssen, wasserstoffhaltige Substanzen HF, HCl am besten wirken, ebenso ist ja Wasser im Magma z. T. ein Katalysator. Dann wäre auch hier vielleicht der Satz von Sv. ARRHENIUS, daß durch Gegenwart anderer Ionen die katalytische Wirkung der Ionen gesteigert wird, zu berücksichtigen.

Der Lösungsprozeß.

Wenn ein Kristall mit einem Lösungsmittel in Berührung ist, so entsteht zwischen ihm und letzterem Diffusion. Da bei einem Kristall die Löslichkeit eine vektorielle Eigenschaft ist, so wird nach verschiedenen Richtungen die Lösungsgeschwindigkeit eine verschiedene sein. Wendet man sehr verdünnte Ätzmittel bei Kristallen an, so entstehen Ätzfiguren, deren Studium aber nicht unsere Aufgabe ist. Der Kristall kann auch durch teilweise Auflösung eine besondere Form annehmen, die Lösungsform, welche bei verschiedenen Lösungsmitteln verschieden ist; so gibt Calcit (CaCO_3) zumeist das Rhomboeder — 2 *R*, Salpetersäure wandelt eine Calcitkugel in eine hexagonale Pyramide um. Es ist dies eine Folge der Lösungsgeschwindigkeit, welche eine vektorielle Eigenschaft ist, und die Unterschiede können nach verschiedenen Vektoren sehr verschieden sein.

Die Geschwindigkeit, mit welcher eine bestimmte Menge eines Körpers in der Zeiteinheit gelöst wird, nennt man Lösungsgeschwindigkeit. Die Lösungsgeschwindigkeit ist bei ein und demselben Körper in verschiedenen Richtungen verschieden, wie A. HAMBERG bei Calcit gezeigt hat, in 15 prozentiger Salzsäure wird viermal so viel auf der Fläche 2 *R* als auf der des Grundrhomboeders gelöst. Die Unterschiede in der Lösungsgeschwindigkeit hängen von der Verdünnung der Säure ab. Es ist nicht immer leicht, das Maß für die Geschwindigkeit durch Zahlen auszudrücken, namentlich weil die Oberflächenbeschaffenheit sehr verschieden ist.

Im allgemeinen gilt für die Auflösung der Mineralien in Säuren dasselbe, was für die Auflösung von Metallen in Säuren gefunden wurde. Die Geschwindigkeit wird in jedem Momente der Größe der Berührungsfläche *O* und der Konzentration der Säure proportional sein. Ist der Säuretitre, welchen die Lösung zur Zeit *t* Null besitzt, *a* und also zur Zeit *t*, nachdem *x* Äquivalente Substanz in Lösung gegangen sind, *a—x*, so ist für die in der Zeit *dt* in Lösung gehende Menge *dx* der Substanz

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot O (a-x),$$

welcher Ausdruck integriert unter der Annahme, daß während der Auflösung die Oberfläche konstant erhalten wurde

$$\ln \frac{a}{a-x} = K O t$$

wird, *K* ist der Geschwindigkeitskoeffizient (vergl. W. NERNST, Theoret. Chem., p. 571, IV. Aufl.).

A. HAMBERG¹ hat auch die Konzentration der Säure bei der Lösung von Calcit rhomboedern berücksichtigt; eine doppelt so starke Säure löst nicht doppelt so viel als eine schwächere in derselben Zeit, sondern viel weniger, und wenn man konzentrierte Säuren, die mehr als 25 % HCl enthalten, nimmt, so nimmt die Geschwindigkeit mit der Konzentration sogar ab, es hängt dies mit der Dissoziation der Salzsäure zusammen. Bei konzentrierten Lösungen wird der Calcit nicht nur von freien Ionen H und Cl, sondern auch von undissoziierten Molekülen umgeben sein.

Die Lösungsgeschwindigkeit von Calcit haben V. GOLDSCHMIDT und FR. WRIGHT untersucht² und kommen zu dem Resultat, daß die Lösungsgeschwindigkeit ungleich ist für verschiedene Richtungen. Sie ändert sich für die gleiche Richtung mit der Gestalt des angegriffenen Körpers, sie ist abhängig von der Konzentration und Temperatur, und die relative Lösungsgeschwindigkeit ist überdies nach der Richtung verschieden.

Starke Salzsäure löst stärker als gleich starke Salpetersäure, dagegen löst verdünnte Salzsäure langsamer als gleich verdünnte Salpetersäure.

J. G. BOGUSKI³ und N. KAJANDER haben den Satz aufgestellt: Die Quantität der aus Marmor entwickelten CO₂ ist direkt proportional der Säurekonzentration im demselben Zeitraume. Bei Einwirkung verschiedener Säuren, HCl, HBr, HNO₃, von gleicher Äquivalentkonzentration auf Marmor ist die Schnelligkeit der Kohlendioxidentwicklung gleich. Wenn N die Normalität der Säure, v der Gewichtsverlust in der Zeit t (in Sekunden), O die Größe der Oberfläche ist, so wäre also

$$\frac{v}{N \cdot t \cdot O} = k = \text{konstant.}$$

Nach V. GOLDSCHMIDT und FR. WRIGHT zeigt der Wert k unregelmäßige Schwankungen, sie ersetzen in obiger Formel die Größe O durch $G^{\frac{2}{3}}$, wobei G das Gewicht des Körpers ist.

Die mittlere Lösungsgeschwindigkeit des Calcits ist nach ihnen proportional der Zeit, der Oberfläche und der Normalität des Lösungsmittels.

Die Löslichkeit des Kalkspates in Säuren untersuchte W. SPRING.⁴ Zweiprozentige Säure greift isländischen Spat nur langsam an, alle Spaltungsebenen reagieren in gleicher Weise mit Salzsäure, Salpetersäure und Jodwasserstoffsäure. Die Lösungsgeschwindigkeit von senkrecht zur Achse geschliffenen Flächen ist 1,13 von derjenigen der zur Achse parallelen Flächen bei 15°, dagegen betrug dieser Quotient bei 55° 1,14. Bei Anwendung von 10 % HCl fand W. SPRING⁵ die Lösungsgeschwindigkeit für alle untersuchten Mineralien konstant, mit der Temperatur wächst sie rasch, aber bei verschiedenen Körpern in verschiedenem Grade. Die Lösungsgeschwindigkeit ist proportional der Konzentration der Säure. Bei einem gewissen, für die einzelnen Mineralien verschiedenen Säuretitre, hört jedoch diese Beziehung auf, die Geschwindigkeit wird Null.

Es wurden folgende Zahlen für die Lösungsgeschwindigkeiten in 10prozentiger Salzsäure bei 15° erhalten:

Witherit	1,284
Cerussit	0,757
Aragonit	0,476
Azurit	0,326
Malachit	0,231
Smithsonit	0,087
Dolomit	0,025

¹ Geol. Fören. 1890, 12 und 1895, 17. — ² N. J. f. Min. Beil. Bd. 18, 1904. — ³ Berl. Ber. 1876, 9; 1877, 10, 34. — ⁴ Bull. soc. chim. Paris 1889, 49, 3. — ⁵ Ann. soc. géol. Belg. 18, 1890.

Nach A. A. NOYES und W. R. WHITNEY¹ ist im allgemeinen die Auflösungsgeschwindigkeit eines festen Stoffes in jedem Augenblicke der Differenz zwischen der Konzentration der Sättigung und der im betreffenden Momente herrschenden Konzentration proportional. An der Grenzfläche zwischen Kristall und Lösung herrscht immer die Konzentration der Sättigung und es wäre demnach die Lösungsgeschwindigkeit durch die Diffusionsgeschwindigkeit des in der Grenzschicht gesättigten Stoffes in das Innere der Lösung hinein bestimmt.

Nach L. BRUNER und St. TOLLOCZKO² hängt die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper von ihrer Diffusionsgeschwindigkeit ab, eine messbare Realisierung der Wechselwirkung zwischen festen Stoffen und ungesättigter Lösung erscheint unmöglich. Die realisierte Wechselwirkung besteht vielmehr aus der Wechselwirkung zwischen festem Stoff, gesättigter Lösung und ungesättigter Lösung. Vergleichen wir die Auflösungsgeschwindigkeit auch mit der dies bestätigende Arbeit von ER. BRUNER.

Nach der Theorie der heterogenen Reaktionsgeschwindigkeit von W. NERNST stellt sich in der Grenzschicht das Gleichgewicht mit großer Geschwindigkeit her, dagegen erfolgt der Ausgleich durch Diffusion langsam. Die Geschwindigkeitskonstante K der Auflösung ist nach ihm in diesen Fällen bei guter Rührung anders als der Quotient $\frac{D}{\delta}$ aus dem Diffusionskoeffizienten D der Säure und

Dicke δ der an der Oberfläche des festen Körpers adhärierenden Flüssigkeitsschicht, in der die Diffusion stattfindet.

Die Mechanik des Lösungsprozesses hat V. GOLDSCHMIDT³ untersucht. Die Teilchen A (Calcit) und B (Salzsäure) wirken chemisch aufeinander, ihre Wirkung eine qualitative ist, bedingt durch die Eigenart der Atome A und B . Die Wegführung der gelockerten Teilchen erfolgt durch Diffusion, Reaktionsströmung und Wärmeströmung.

Bei Einwirkung von HCl auf Calcit wirken Qualität der beiden Stoffe und die Richtung. Die Strömung von B zu A hängt nach ihm ab von der Richtung der Strömung von der Natur der Fläche A , von der Zahl der berührenden B -Teilchen, von der Heftigkeit der Molekularbewegung, dem Widerstande des Lösungsmittels und der Lösungsgenossen.

F. RINNE kommt zu dem Resultat, daß bei Gipsplatten sich verschiedene Felder der geringeren oder größeren Löslichkeit unterscheiden lassen (Contributions f. Min. 1904, 120).

Kapitel XX.

Lösungen von Mineralien in der Natur.

Durch die Einwirkung der Atmosphärenluft Sauerstoff, Kohlensäure, Wasserdampf, welche Wirkung man auch in einfache und komplizierte Verwitterung eingeteilt werden Bestandteile von Mineralien in Lösung gebracht; es entstehen Hydroxide und Salze, Silikate, Karbonate, Sulfate, Phosphate und diese finden sich in den zirkulierenden Wässern in kleinen Mengen. Diese verdünnten Lösungen, in denen die Salze teilweise in Ionen zerlegt sind, werden nun auf die Mineralien auch in tieferen Schichten einwirken und Zersetzungen herbeiführen, durch ihr Gehalt fortwährend sich ändert.

¹ Z. f. phys. Chem. XXIII, 1897, 686. — ² Z. f. phys. Chem. XXXV, 1900, 283. — ³ Z. f. phys. Chem. XLVII, 1904, 56. — ⁴ Theoret. Chem. 572, 4. Aufl.; Zeitschr. f. phys. Chem. 47, 53; E. BRUNER, Z. f. phys. Chem. 88 (1904), 51, 95 (1905); vergl. auch K. DRUCKER, ebenda 36, 201 u. 693 (1901); L. BRUNER und A. TOLLOCZKO, ebenda 35, 183 (1900); Z. f. anorg. Chem. 28, 314 (1901), 35, 23 (1902). — ⁵ Z. f. Krist. 1904, 38, 656.

Die Gewässer steigen und sinken fortwährend und dadurch entstehen Bewegungen, auf welche C. R. VAN HISE aufmerksam gemacht hat. Seiner Ansicht nach ist das Wasser nicht nur durch seinen chemischen Energiegehalt, sondern auch durch Bewegung; diese entsteht durch lokale Temperaturänderungen und dadurch hervorgerufene Dichtigkeitsdifferenz des Wassers, durch Neubildung freier Räume innerhalb des Gesteins, durch Änderung der Viskosität, welche abhängig ist von der Temperatur und dem Gehalt an gelösten Stoffen. Der Grund der Bewegungen des Wassers ist also ein mechanischer oder auch Temperaturänderung, oder die Änderung des Gehaltes an löslichen Salzen.¹

Die Lösungen nehmen in verschiedenen Schichten verschiedenen Druck und verschiedene Temperatur an, und ihre Wirkung wird daher quantitativ verschieden sein. Viele Mineralien, die bei atmosphärischem Druck und der normalen Temperatur kaum löslich sind, werden in tieferen Schichten leicht löslich, da diese Faktoren steigen.

Umgekehrt, wenn Wasser, für bestimmten hohen Druck und hohe Temperatur mit einer Substanz gesättigt, in höhere Erdschichten gelangt, so muß ein Teil der gelösten Stoffe wieder zum Absatze gelangen und neue Mineralien werden sich bilden.

Da nun nach dem Gesetze der Massenwirkung die chemische Wirkung eines jeden Stoffes proportional seiner wirksamen Masse ist, so wird auch die Zeit, während welcher eine Lösung zirkuliert, von Einfluß sein; weil, je größer die Zeit ist, während welcher die Lösung einwirkt, je größer die wirksame Masse ist.

In der Natur treten, wie früher betont, fortwährend Veränderungen der Lösungen auf, welche dadurch Mineralbildungen zum Absatz bringen können; hier spielen die W. NERNSTSchen Gesetze der Löslichkeit eine Rolle, denn wenn Lösung zustande gekommen ist, so wird durch Abscheidung von Stoffen oder durch Veränderung der Lösung die Löslichkeit beeinflusst,² ganz abgesehen von der Veränderung der Lösung bei Druck und Temperatur. Gerade der so häufige Gehalt an Kohlensäure in Gewässern schwankt mit letzteren Faktoren.

Eine große Rolle spielt bei natürlichen Vorgängen der Gehalt der Lösung an freier Kohlensäure, der aber nicht nur von Temperatur und Druck abhängig ist, sondern der auch wechseln kann, wenn diese freie Kohlensäure durch eine andere Substanz gebunden wird, die ein schwer lösliches Karbonat zu bilden vermag. Der Einfluß des Druckes ist hier ein sehr großer.

Hierbei wird es sich ereignen, daß ein Stoff zwischen zwei Lösungsmitteln verteilt sein wird, z. B. zwischen einer flüssigen und gasförmigen Phase oder auch zwischen zwei flüssigen; versteht man unter Teilungskoeffizienten eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln das Verhältnis der räumlichen Konzentrationen des gelösten Stoffes in beiden Phasen, so sind folgende Sätze von Wichtigkeit: 1. Bezieht der gelöste Stoff in beiden Lösungsmitteln das gleiche Molekulargewicht, so ist der Teilungskoeffizient bei gegebener Temperatur unabhängig von den Konzentrationen konstant. 2. Bei Gegenwart mehrerer gelösten Stoffe verteilt sich jede einzelne Molekulargattung so als ob die anderen nicht zugegen wären.

Befindet sich der gelöste Stoff nicht in einem einheitlichen Molekularzustande, sondern ist er dissoziiert, so gilt der erste Satz für jede der durch Dissoziation entstandenen Molekülarten.³

Löslichkeitsgesetze. — Die Löslichkeit hängt von der Natur des betreffenden Körper ab, sie hängt ferner ab von der Natur des Lösungsmittels,⁴ von Temperatur und Druck. Hierbei spielen für Elektrolyte die W. NERNSTSchen Löslichkeitsgesetze eine wichtige Rolle: Die Löslichkeit eines Salzes sinkt bei Gegenwart eines zweiten mit gemeinschaftlichem Ion, sie steigt häufig bei Gegen-

¹ Bull. geol. soc. of America IX, 1898, 269. — ² Vergl. hierüber besonders Beispiele bei O. OSTWALD, *Wissensch. Grundlagen der analytischen Chemie*, 4. Aufl., 1904; *Grundlinien der org. Chemie*, 2. Aufl., 1904. — ³ W. NERNST, *Theoret. Chem.*, 4. Aufl., p. 482. — ⁴ W. NERNST, *Theoret. Chem.*, 4. Aufl., 455, 270, 374.

wart eines Salzes, welches mit dem ersten kein Ion gemeinsam hat und welche mit den Ionen des ersten zu undissoziierten Molekülen oder Komplexen zusammenzutreten kann.

Die Geschwindigkeit eines chemischen Vorganges ist meistens in verdünnten Lösungen proportional der Konzentration jeder der Substanzen, die an ihm teilnehmen oder deren zweiter oder dritter Potenz. Sie hängt außerdem sehr stark von der Temperatur und der Natur des Lösungsmittels ab.

Das Löslichkeitsprodukt (aus den Konzentrationen der Ionen eines Salzes in seiner gesättigten Lösung) hat denselben Wert, gleichgültig ob andere Substanzen gleichzeitig mit dem Salze in der Lösung vorhanden sind oder nicht. Die Anwesenheit eines zweiten Salzes mit einem gemeinschaftlichen Ion verändert dabei die Löslichkeit des ersteren.¹

Die Löslichkeitserhöhung ist um so bedeutender, je größer der Betrag der sich auf die letztere Art bildenden Substanz ist.

A. A. NOYES hat als Beispiel der gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussung die Abnahme der Löslichkeit von Bleichlorid durch die Chloride von Mg, Ca, Zn und Mn angeführt, ebenso wirkt Zusatz der Chloride zweiwertiger Metalle Mg, Ca, Ba, Mn, Zn, Cu gleich stark erniedrigend, da auch diese Stoffe in äquivalenten Lösungen nahezu gleich dissoziiert sind.² Das kann bei Umsetzungen in der Natur durch Chloride, z. B. bei der Einwirkung letzterer auf Calciumkarbonat, seine Anwendung finden.

Wenn z. B. in einer Lösung von Calciumkarbonat in kohlensäurehaltigen Wasser eine Veränderung dadurch eintritt, daß Chlornatrium, Chlormagnesium oder die Sulfate von Na und Mg hinzutreten, so muß sich nach dem eben Gesagten die Löslichkeit ändern. Wenn jedoch, wie dies ebenfalls in der Natur vorkommt, ein zweites Karbonat hinzutritt, etwa MgCO_3 , so muß Calciumkarbonat ausfallen, da die Löslichkeit vermindert wird. Beim Zutritt der Chloride oder Sulfate bildet sich nämlich undissoziiertes CaCl_2 oder CaSO_4 in Lösung aus Ca^{++} -Ionen und den fremden Cl^- - resp. SO_4^{--} -Ionen. Da Ca^{++} kleiner wird, so kann folglich die Menge von HCO_3^- -Ionen durch Auflösung von CaCO_3 weiter steigen, bis für die Gleichung



eine Gleichgewichtskonstante k erreicht ist. Werden aber durch ein zweites Karbonat fremde CO_3^{--} - resp. HCO_3^- -Ionen hinzugeführt, so wird k überschritten und CaCO_3 fällt aus. Viele Mineralbildungen beruhen auf dieser Löslichkeitsveränderung; so erklären wir uns auch die Barytbildung. Das Baryumsulfat ist in Chlormagnesium löslich, wenn nun ein Salz zu der Lösung tritt, welches ein gemeinschaftliches Ion hat, z. B. ein anderes Sulfat, so wird der Baryt zum Absatz gelangen. Im letzteren Falle hatte sich beim Zusatz von Chlormagnesium aus $\text{Ba}^{++} + 2\text{Cl}^-$ undissoziiertes BaCl_2 gebildet, neben Ba^{++} - und SO_4^{--} -Ionen, die sich durch Mehrlösung von BaSO_4 bilden. Tritt aber dann das SO_4 -Ion in großen Mengen durch andere Sulfate hinzu, so wird $\text{Ba}^{++} \times \text{SO}_4^{--} = k$ überschritten und daher fällt BaSO_4 aus.

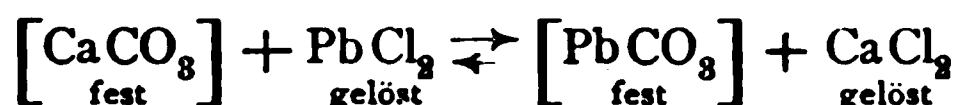
Es gibt aber auch Ausnahmefälle, in denen die Löslichkeit eines Salzes durch Zusatz eines gleichionigen Salzes nicht erniedrigt, sondern gesteigert wird; in diesem Falle läßt sich aber nach LE BLANC und A. A. NOYES die Bildung komplexer Ionen nachweisen.³

Der allgemeine Fall der Reaktion zwischen beliebig vielen festen Salzen und ihrer Lösung wird durch den Satz beherrscht, daß die aktive Masse der festen Stoffe konstant ist.

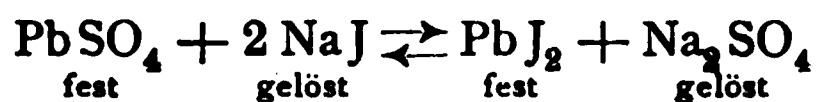
¹ Vergl. Handbuch der angewandten physikalischen Chemie: W. BÖTTGER, Physikal. chem. Grundsätze u. Methoden der analyt. Chemie. Einen guten Vorlesungsversuch siehe bei A. A. NOYES u. A. BLANCHARD, Z. f. phys. Chem. XXXVI, 26, 1901. — ² W. NERNST, l. c., p. 520; W. NERNST u. A. A. NOYES, Zeitschr. f. physik. Chem. VI, 241 (1890), IX, 603 (1892), XXVI, 152 (1898). — ³ Z. f. phys. Chem. XI, 1890, 385; auch XV, 1894, 694.

Massenwirkung bei natürlichen Lösungsprozessen.

Die Mineralien sind überall mit Agenzien (Lösungen oder Atmosphären) Berührung, die eine chemische Einwirkung auf sie ausüben. Man kann ähnliche Einwirkungen, wie sie die Natur hervorbringt, auch durch entsprechende Reaktionen im Laboratorium erzeugen und auf nassem Wege künstliche Mineralien herstellen. Eine Aufzählung der einschlägigen Beobachtungen ist hier natürlich nicht beabsichtigt. Die Prozesse sind sehr häufig reversibel, indem z. B. Leucit AlSi_3O_8 durch Chlornatrium in Analcim und umgekehrt, letzterer durch Chlorcalcium in Leucit zurückgeführt wird. Doch ist die Umwandlung eines Salzes in ein anderes um so leichter durchführbar, je löslicher das erste im Verhältnis zum zweiten ist. Calcit wird durch Einwirkung von Chlorblei zu PbCO_3 umgewandelt, der umgekehrte Prozeß ist aber schwerer durchführbar. $\text{CaCO}_3 + \text{PbCl}_2$ ist bei niedriger Temperatur bei natürlichen Bedingungen instabil, $\text{PbCO}_3 + \text{CaCl}_2$ stabil, wie aus den natürlichen Umwandlungsvorgängen hervorgeht, da sich oft Pseudomorphosen von Bleikarbonat nach Calcit bilden und nicht umgekehrt. Im allgemeinen hängt dies bei der Reaktion



von dem Mengenverhältnis der CO_3^{--} -Ionen zu den Cl^- -Ionen in der vorhandenen Lösung und davon ab, ob dieses Mengenverhältnis größer oder kleiner als die Gleichgewichtskonstante für obige Reaktion ist. (Vgl. A. FINDLAY, Z. f. phys. Chemie XXXIV, 1900, 409, 435, siehe auch unter reciproke Salzpaare. Nach FINDLAY ist bei der umkehrbaren Reaktion:



die Gleichgewichtskonstante $\frac{C_{\text{Iodionen}}}{C_{\text{Sulfationen}}}$ bei 25° zwischen 0,25—0,30 gelegen.)

Natürliche und künstliche Bildung von Mineralien aus wässerigen Lösungen.

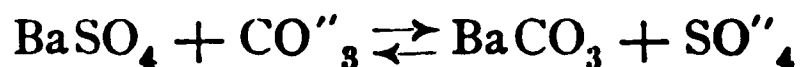
Obgleich bezüglich der Bildung und Umwandlung von Mineralien und ihrer Neubildung ein großes Material vorhanden ist, so können doch dieselben zum größten Teile hier nicht herangezogen werden, da die Versuche meist nur qualitativer Natur sind; auch die Temperaturen der Umwandlung sind nicht bestimmt. Selbst für die zahlreichen Versuche J. LEMBERGS gilt dies; in den meisten Fällen wurde kein Gleichgewicht erreicht und es sind meistens bei der Umbildung keine gesättigten Lösungen verwendet worden. Es wird Sache weiterer genauerer Versuche sein, um die Vorgänge bei Umwandlung von Silikaten, die von größerer geologischer Wichtigkeit sind, vom physikalisch-chemischen Standpunkte zu prüfen. Bis bisher vorliegende Material ist in den Werken von L. BOURGEOIS, G. BISCHOFF, BRAUNS, C. DOELTER, F. FOUQUÉ und A. MICHEL-LÉVY einzusehen.

In der Natur bilden sich viele Mineralien aus den zirkulierenden Lösungen durch doppelte Umsetzung; aus konzentrierten Lösungen bilden sich keine guten Kristalle, sondern nur kristallinische Niederschläge, wir haben es in der Natur aber oft mit äußerst großen Verdünnungen zu tun. Will man solche Reaktionen im Laboratorium nachahmen, so muß man verdünnte Lösungen nehmen und dieselben sehr langsam durch Diffusion aufeinander einwirken lassen. Ganz denselben Zweck erreicht man, wenn man Lösungen auf feste schwerlösliche Körper wirken läßt, wie dies in der Natur ziemlich allgemein der Fall ist. Auf diese Weise stellte ich aus schwefelwasserstoffhaltigem Wasser und PbCl_2 resp. AgCl etc. Bleiglanz, Silberglanz und andere Mineralien der Sulfidgruppe dar.

Nehmen wir das bekannte Beispiel



worin BaSO_4 und BaCO_3 fest, die beiden anderen Salze gelöst sind; wir können mit Berücksichtigung der elektrolytischen Dissoziation die Reaktion nach der Gleichung



verlaufen lassen. Durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes kommen wir zu dem Schlusse, daß im Gleichgewicht das Verhältnis der gelösten SO''_4 -Ionen zu dem CO''_3 -Ionen konstant sein muß. Die Gesamtmenge von in der Lösung befindlichem Sulfat muß in einem konstanten Verhältnis zum Karbonat stehen.¹ Bei Gegenwart von festem BaCO_3 und BaSO_4 muß das Produkt von Ba-Ionen und CO_3 -Ionen und dasjenige von Ba-Ionen und SO_4 -Ionen konstant sein.

W. NERNST² bemerkt, daß, wenn ein gelöstes Salz so merklich hydrolysiert ist, daß die Löslichkeitsgrenze eines Bestandteiles (also der Base oder der Säure des Salzes) überschritten wird, so entsteht Trübung, es scheiden Eisensalze Eisenhydroxyd, Silikate Kieselsäure aus. Um klare Lösungen zu erhalten, muß man einen Überschuß von Säure, im zweiten Falle von Basis zusetzen.

Die Doppelsalze sind die isolierten Punkte der Mischungsreihe, welche die Komponenten bilden; diese zerfallen bei ihrer Auflösung fast gänzlich in die Einzelsalze und es sind ihre Ionen demgemäß einfach die der Komponenten.³

Sehr wichtig sind auch diese Verhältnisse bei den Veränderungen der Erdrinde, die ja zumeist aus Silikaten bestehen. Versuche von J. LEMBERG werfen hierauf viel Licht. Leider handelte es sich zumeist um qualitative Versuche, so daß die Resultate vom Standpunkt der physikalischen Chemie bis jetzt nicht gut verwertbar sind. Hierbei wie bei den natürlichen Vorgängen handelt es sich um Mineralbildung durch doppelte Umsetzung. Es wäre von Interesse, die Verhältnisse genauer nach der modernen physikalisch-chemischen Gleichgewichtslehre zu erforschen, was bisher fast gar nicht geschehen ist, da die Massenwirkungskonstanten nicht bestimmt sind.

Bildung von Mineralien durch doppelte Umsetzung. — In der Natur bilden sich Mineralien durch gegenseitige Einwirkung verdünnter Lösungen, es tritt Fällung der Verbindung ein, welche je nach dem Grade der Verdünnung oder der Langsamkeit des Vorganges mehr oder weniger gut kristallisiert (vgl. p. 195).

Konzentrierte Lösungen geben zunächst metastabile amorphe oder sehr feinkristalline Fällungen; wir sahen, wie dieselben in Kristalle übergeführt werden können. E. FRÉMY benutzte zur Trennung verdünnter Lösungen poröse Scheidewände aus Ton. Ähnliche Vorgänge können auch in der Natur stattfinden, wenn sehr verdünnte Lösungen aufeinander langsam einwirken, z. B.⁴



Man kann auf diese Weise auch künstlich Barytkristalle erzeugen.

In der Natur verlaufen wahrscheinlich die Prozesse in analoger Weise, wie wir sie künstlich durch Diffusion erzeugen; so hat zuerst F. DREVERMANN, indem er auf dem Boden eines Glases, in welchem er ein zweites mit Kaliumbichromat aufgestellt hatte, Bleinitrat ausbreitete, beide in ein drittes stellte und das Ganze mit Wasser füllte, das chromsaure Blei (Krokoit) kristallisiert erhalten.⁵ In ähnlicher Weise ließ ich auf schwer im Wasser lösliche Metallsalze eine Schwefelwasserstoffatmosphäre wirken. Fällungen, die in langsamer Weise verlaufen, sind

¹ W. NERNST, Theor. Chem. 4. Aufl. p. 526. — ² W. NERNST, l. c., p. 528. — ³ W. NERNST, l. c., p. 530. — ⁴ Über diese Reaktion vergl. J. VAN'T HOFF, Vorl. I, p. 153. — ⁵ C. DOELTER, Chem. Mineralogie, p. 166.

sehr häufig und viele Mineralien sind auf diese Weise gebildet. Ausführlicher ist dies auf der Grube »Güte des Herrn«, durch G. LATTERMANN¹ am Schwerspat studiert worden. Barytkristalle entstehen häufig auch aus Lösungen, die außer Baryumsulfat noch Chlormagnesium enthielten, wenn letzteres der Lösung durch Austausch gegen Alkalien des benachbarten Gesteins entzogen wird. Bei solchen und anderen ähnlichen Fällen ist es nicht notwendig, anzunehmen, daß beide Gewässer sich unmittelbar, bevor sie zum Kristallisationsort des Baryts gelangen, vermengen; dies kann weitab davon erfolgen.²

Die Gründe, warum in der Natur sich schöne Kristalle bilden, während im Laboratorium die leichter lösliche metastabile Form sich ausscheidet, liegen in der starken Verdünnung der Lösungen, der langsamen Reaktion und besonders in der langen Zeitdauer.

Den Fall doppelter Umsetzung aus Salzpaaren hat J. H. VAN'T HOFF in dem früher angegebenen Beispiel besonders behandelt. Nimmt man z. B. die Umsetzung



so wird in der Lösung die elektrolytische Dissoziation zu berücksichtigen sein, da die Salze in der Lösung in Ionen gespalten sind; in der gemischten Salzlösung sind vier Lösungen der betreffenden Salze entstanden. J. H. VAN'T HOFF³ hat die Gleichgewichtsbedingungen für obige Reaktionen näher untersucht und schließt, daß Gleichheit in den Konzentrationsprodukten der gespaltenen Teile reziproker Salzpaare in der Lösung vorhanden sein muß, wenn Gleichgewicht eintreten soll.

Von größerer Wichtigkeit sind die Vorgänge, die sich neben der Lösung vollziehen nämlich die Frage, was mit den Bodenkörpern geschieht. Ich will darin die Ausführungen W. MEYERHOFFERS⁴ folgen:

Reziproke Salzpaare.

Salzpaare, die wechselseitig auseinander durch doppelte Umsetzung entstehen können, werden als reziproke bezeichnet, z. B. die früher erwähnten $\text{NaCl} + \text{KNO}_3$ und $\text{KCl} + \text{NaNO}_3$. Bei einer und derselben Temperatur können beide Salzpaare⁵ nicht nebeneinander im festen Zustande im Gleichgewichte sein; nur das eine Paar ist bei einer beliebigen Temperatur stabil, das andere ist labil und muß in das erstere übergehen. Nur bei einer Temperatur, der Umwandlungstemperatur, können alle vier Salze nebeneinander im Gleichgewichte bestehen. Unterhalb dieser Temperatur tritt für die beiden Salzpaare ein entgegengesetztes Verhältnis ein, das früher stabile Paar ist nunmehr das labile und umgekehrt. Bei obigem Beispiele ist bei Temperaturen bis 100° das Paar $\text{NaCl} + \text{KNO}_3$ das stabile. Zu beiden Seiten der Umwandlungstemperatur ist aber nicht bloß ein reziprokes Salzpaar, sondern es sind auch noch je zwei Gruppen von je drei Salzen im stabilen Zustand existenzfähig; solche Gruppen von drei Salzen nennt W. MEYERHOFFER »Triaden«. Bei einer beliebigen Temperatur sind zwei Salztriaden stabil, die beiden anderen labil. Bei Zusatz von Wasser sind die Gleichgewichtskurven noch etwas zahlreicher.

Der Umwandlungspunkt der reziproken Salzpaare ist dann nämlich ein Sexupelpunkt, weil daselbst vier Salze, Lösung und Dampf nebeneinander bestehen;

¹ Jahrb. d. pr. geol. Anstalt 1888, p. 259; vergl. R. BRAUNS, Chem. Mineral., p. 359. — J. I EMBERG, Z. d. geolog. Ges. 1876, 28, 535. — ³ Vorlesungen I, p. 156. — ⁴ Berl. Ber. 37, 1904, 262. — ⁵ J. VAN'T HOFF, Et. dynamique chim. 1884, p. 145; Z. f. phys. Chem. III, 782 (1889); W. MEYERHOFFER, W. Ak. Ber. 1895, 840; Z. f. phys. Chem. 28, 453 (1899), 38, 307 (1901) und Berl. Ber. 37, 1904, 261; W. MEYERHOFFER u. A. SAUNDERS, Z. f. phys. Chem. XXXI, 10, 1899.

es treten in diesem Punkte sechs vollständige Gleichgewichte ein, die aus fünf Phasen bestehen.¹ Kehren wir zu obigem Beispiel zurück, so kann man sagen, daß aus der Lösung von $\text{KCl} + \text{NaNO}_3$, falls sehr wenig Wasser zugesetzt wird, so daß es die beiden Salze KCl und NaNO_3 nicht ganz zu lösen vermag, $\text{NaCl} + \text{KNO}_3$ herausfallen und schließlich wird dies allmählich weitergehen, bis nur noch dieses letztere Salzpaar nebst der gesättigten Lösung vorhanden ist.

Es dürfte auch für uns die Erforschung der Stabilität reziproker Salzpaare wichtig sein. Das Salzpaar $\text{NaCl} + \text{KNO}_3$ ist bei gewöhnlicher Temperatur und auch bei 100° stabil, daher werden $\text{NaNO}_3 + \text{KCl}$, miteinander zusammengebracht aufeinander einwirken und das zweite Paar bilden. Im trockenen Zustand (der aber in der Natur kaum in Betracht kommt) dauert die Umwandlung sehr lange, durch geringem Wasserzusatz wird sie beschleunigt. Wenn man nur so wenig Wasser zugesetzt, daß es KCl und NaNO_3 nicht ganz zu lösen vermag, wird schließlich nur das stabile Salzpaar $\text{NaCl} + \text{KNO}_3$ nebst gesättigter Lösung der Salze vorhanden sein. Die beiden Salze verhalten sich also anders, wenn sie sich in der Lösung und wenn sie sich neben der Lösung befinden. Man bezeichnet unter Bodenkörperlösung eine Lösung, die mit dem festen überschüssigen Salzpaar in Berührung steht; eine Bodenkörperlösung wie $\text{KCl} + \text{NaNO}_3$ geht allmählich in die stabile Bodenkörperlösung $\text{NaCl} + \text{KNO}_3$ über.²

Es kann auch zur Ausscheidung eines dritten Salzes aus der Bodenkörperlösung des stabilen Salzpaares kommen. Gewisse stabile Salzpaare verhalten sich, mit ein wenig Wasser zusammengebracht, anders als das frühere Beispiel $\text{NaCl} + \text{KNO}_3$, indem sie noch ein drittes Salz ausscheiden; so scheiden nach W. MEYERHOFFER³ $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ oberhalb 5° , mit Wasser in Berührung gebracht, NaCl ab. Das Temperaturintervall, in welchem die Ausscheidung des dritten Salzes vor sich geht, wird Umwandlungsintervall des betreffenden Salzpaares genannt. Falls aus einer Bodenkörperlösung ein drittes Salz sich abscheidet, z. B. im obigen Falle NaCl , so muß in der Lösung eine dem abgeschiedenen NaCl äquivalente Menge von NH_4NO_3 , also des vierten Salzes, zurückbleiben. Die Lösung enthält einen Überschuß an dem Salze, das nicht am Boden liegt, hier also NH_4NO_3 .

Damit die Lösung Überschuß an dem letztgenannten Salze enthalten kann, muß eben NaCl ausfallen. Bringt man die beiden Salze, von denen wir diesmal ausgegangen sind, nämlich $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ mit Wasser in Berührung, welches schon NH_4NO_3 enthält, so würde sich entsprechend weniger NaCl absondern.

Die Theorie der reziproken Salzpaare haben wir übrigens in einigen Fällen auch bei Schmelzen bereits anwenden können und es werden dadurch manche Synthesen erklärlich, bei Silikaten namentlich die Granatbildung unter Zuhilfenahme von Manganchlorid oder Magnesiumchlorid (vergl. p. 116), doch fehlen noch die einschlägigen genauen Löslichkeitsbestimmungen.

Was wässrige Lösungen anbelangt, so sind die Schwierigkeiten geringer als bei Schmelzen. Bei trockenen Schmelzen, namentlich solchen aus vielen Komponenten, vollziehen sich ja teilweise auch Reaktionen, die auf doppelte Umsetzung zurückzuführen sind, aber oft komplizierter Natur sein müssen und nicht immer durch einfache Formeln darstellbar sind.

Es ist wahrscheinlich, daß diese Betrachtungen auf viele Reaktionen, die in der Natur in wässrigen Lösungen vor sich gehen, Anwendung finden können und auch auf viele Umwandlungsversuche an Mineralien, doch sind die näheren Bedingungen bezüglich der Stabilität und der Umwandlungsintervalle nicht studiert

¹ W. MEYERHOFFER, Berl. Ber., l. c.; Wiener Akad. Sitz.-Ber. 104, 1895, 842. Vergl. Handbuch der angewandten physikal. Chemie: W. MEYERHOFFER, Die Staßfurter Salze; A. FINDLAY, Die Phasenregel und ihre Anwendungen. — ² W. MEYERHOFFER, Berl. Ber. 37, 1. 261 — ³ W. Akad. Bericht 104, 1895, 840.

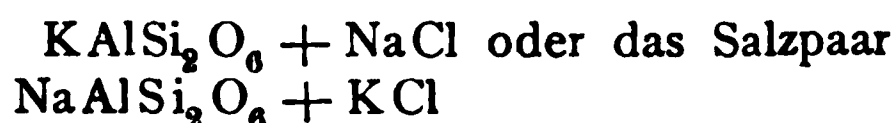
und dürften derartige Untersuchungen, die denen J. H. VAN'T HOFFS, W. MEYERHOFFERS u. a. an ozeanischen Salzablagerungen entsprechend zu behandeln¹ wären, namentlich bei Silikaten noch größere Schwierigkeiten bieten. J. LEMBERG² wandelte, wie früher bemerkt, Leucit KAlSi_3O_8 durch NaCl in Analcim um, es bildete sich (vergl. p. 201) KCl und $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$; die umgekehrte Reaktion ist aber viel schwerer durchzuführen, da sich $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{KCl}$ schwerer in das erste Salzpaar $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{NaCl}$ umsetzt.

Der erstgenannte Versuch gelang sowohl bei $180-195^\circ$ in zugeschmolzenen Glasröhren als auch bei Zimmertemperatur, doch wird die Umwandlung durch Erhitzen sehr begünstigt. Bei dem umgekehrten Versuche, bei welchen $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ in Leucit zurückgeführt werden sollte, wurden Lösungen von K_2CO_3 und in einem Falle auch KCl verwendet, auch dieser gelang. Durch Glühen des Analcims wird die Fähigkeit der Umsetzung herabgemindert. Andere Versuche wurden mit CaCl_2 -Lösung angestellt, wobei sich ergab, daß bei Leucit die Umsetzung nicht gelingt, trotz sechsmonatlicher Behandlung, während sie bei Analcim teilweise gelingt.

Andere Versuche J. LEMBERGS, welche in derselben Weise zu behandeln wären, beziehen sich um nur einige Beispiele zu erwähnen,³ auf Umwandlung von Orthoklas in Analcim durch Natriumkarbonatlösung, auf Umwandlung von Nephelin, dann von Vesuvian durch CaCl_2 und MgCl_2 -Lösungen. Von Interesse wäre es auch, analoge Versuche mit Orthoklas, Leucit etc. im Schmelzflusse auszuführen.

Ähnliche Fälle sind nach derselben Methode zu prüfen. Für manche ist dies ja durch bisherige Untersuchungen festgestellt, z. B. für Anhydrit und Gips, welche durch Karbonatlösungen in CaCO_3 umzuwandeln sind.

Zur näheren Beurteilung dieser wichtigen Fragen wäre nun die Stabilität der Salzpaare zu prüfen; wir wollen den angeführten Fall nehmen: Umwandlung des Leucits durch NaCl , dann haben wir zu prüfen, ob das Salzpaar



das stabilere ist.

Zur Bestimmung, welches der Salzpaare das stabilere ist, müßte die Methode W. MEYERHOFFERS⁴ in folgender Weise angewandt werden:

»Man bereitet zwei bei 100° gesättigte Lösungen von $\text{NaCl} + \text{KCl}$ und einem Überschuß von beiden festen Salzen. Zu der einen dieser Bodenkörperlösungen wird K-Leucit, zu der anderen Natron-Leucit hinzugefügt und zwar in solcher Menge, daß selbst, wenn z. B. in der ersteren Lösung der ganze K-Leucit durch das am Boden liegende NaCl zu Natron-Leucit umgewandelt werden soll, dennoch überschüssiges NaCl zurückbleiben soll. Diese beiden Lösungen üßt man unter Schütteln bei etwa 100° digerieren und dann würde entweder in der ersten Lösung mit K-Leucit dieser verschwinden und in der zweiten Lösung der Natron-Leucit intakt bleiben oder das umgekehrte würde eintreten, der K-Leucit der ersten Lösung wäre intakt geblieben und der Na-Leucit der zweiten würde verschwinden.«

Neben dem Salzpaar $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{NaCl}$ existieren folgende Triaden:

¹ J. H. VAN'T HOFF, Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen. Braunschweig 1905. — vergl. Handbuch der angewandten physikal. Chemie: W. MEYERHOFFER, Die Staßfurter Salze. — Z. d. geolog. Ges. 28, 1876, 539, 612, vergl. auch ibidem 39, 1887, 506. — ² Vergl. auch Arbeiten S. THUGUTTS. Derselbe konstatierte den bedeutenden Einfluß der Konzentration der angewandten Lösungen auf die Umsetzungen der Silikate. (Mineralchemische Studien, Dorpat 1901 und N. J. f. Min. Beil. Bd. IX, 1894, 554.) — ³ Ich verdanke dies einer freundlichen persönlichen Mitteilung des Herrn Prof. Dr. W. MEYERHOFFER, welchem ich hiermit dafür meinen Dank ausspreche.

- 1) Triade $\text{KAlSi}_2\text{O}_6 + \text{NaCl} + \text{KCl}$
 2) „ $\text{KAlSi}_2\text{O}_6 + \text{NaCl} + \text{NaAlSi}_2\text{O}_6$,

aus dem anderen Salzpaar existieren entsprechend

- 3) Triade $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 + \text{KCl} + \text{NaCl}$,
 4) „ $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 + \text{KCl} + \text{KAlSi}_2\text{O}_6$.

Da die Verhältnisse so gewählt sind, daß $\text{NaCl} + \text{KCl}$ selbst in der Umwandlung zurückbleiben müssen, so kann nun entweder Triade 1 oder 2 vorhanden sein und daraus ergibt sich, welches Salzpaar das stabile ist. Es wird vorausgesetzt, daß sich die beiden Silikate nicht mischen, was aus den Analysen J. LEMBERGS zufolge nicht der Fall ist. Seine Versuche sind bezüglich der Umwandlung nicht entscheidend, obgleich aus denselben eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 + \text{KCl}$ das stabilere Paar ist, hervorgeht; neue Versuche sind in dieser Hinsicht nötig, und ich beabsichtige nach der angegebenen Methode W. MEYERHOFFERS auszuführen. Auch für Umwandlungsversuche von Mineralien und auch für die Angreifbarkeit der silicatischen Silikate in Salzlösungen wie auch in kohlensäurehaltigem Wasser einschlägige Versuche nötig. Viele Pseudomorphosen des Mineralreiches beruhen auf doppelter Umsetzung, wie z. B. die auch künstlich durchgeführte Umsetzung des Flußspats (CaF_2) in Calcit (CaCO_3) durch Behandlung in Soda bei 100—150°.¹ Bei manchen ist allerdings der Vorgang ein sehr komplexer und besteht aus einer Reihe von doppelten Umsetzungen.²

Zu erwähnen sind hier noch die Umwandlungen der Karbonat-Chloride. Der Ausgangspunkt der Bildung von Karbonaten ist der kohlensaure Kalk; dieser wird durch Chloridlösungen in die anderen bekannten Formen wie Mg-Karbonate Siderit, Manganspat, Dolomit etc. umgewandelt. (Über die Löslichkeit der Karbonate in kohlensäurehaltigem Wasser wird unten berichtet.)

Behandelt man CaCO_3 mit PbCl_2 -Lösungen, so bildet sich Bleikarbonat und sind Pseudomorphosen von Cerussit nach Calcit bekannt (vergl. p. 100).



Hier wäre in ähnlicher Weise die Stabilität der Salzpaare zu untersuchen, doch könnten Störungen durch isomorphe Mischungen eintreten, die auch bei der Synthese sich nicht bildeten. Auch die reversiblen Umwandlungen von Sulfide in Karbonate, Sulfate etc. wären entsprechend zu behandeln.

Wenn eine Verbindung durch gasförmige Stoffe gelöst wurde und letztere in Lösung entzogen werden, so tritt Fällung ein, was namentlich bei der Bildung von Karbonaten von Wichtigkeit ist, wenn der Kohlensäuregehalt abnimmt; dies tritt aber nicht nur durch Verdunstung, sondern auch durch Bindung bei Zutritt anderer Gase in Lösung eintreten. Auf diese Weise kann eine Lösung von saurem Eisenoxydul beim Zusammentreffen mit einer solchen von kieselsäurehaltigem Alkali Kohlensäure verlieren, wodurch Kieselsäure frei und Eisenkarbonat gebildet wird;³ dadurch würde sich in einigen Fällen die Bildung von Eisenkarbonat erklären lassen.

Kapitel XXI.

Löslichkeit und Bildung der Mineralien.

Nur wenig Mineralien sind in bezug auf ihre Löslichkeit genau untersucht und nur von wenigen sind Lösungskurven bekannt. Bei niedrigem

¹ H. SORBY, Chem. News 1860, p. 270. — ² Vergl. C. DOELTER, Chem. Mineral.

³ R. BRAUNS, Chem. Mineral., p. 360.

ren ist die Löslichkeit der Mineralien zumeist eine sehr geringe, erst bei Temperatursteigerung tritt merkliche Löslichkeit in Wasser ein.

Wenige Sulfate, Chloride, Nitrate des Mineralreiches sind von den wasserhaltigen Mineralien in reinem Wasser merklich löslich, die Löslichkeit wird jedoch durch den Kristallwassergehalt häufig bedeutend verstärkt. Eine Ausnahme davon bilden die kristallwasserhaltigen Silikate, die erst bei erhöhter Temperatur löslich werden. Im allgemeinen verändern kristallwasserhaltige Salze bei geringen Zusätzen die Löslichkeit, selbst wenn diese in zu geringen Mengen vorhanden sind, um die Natur des Mediums zu ändern.¹ Das im Hydrat enthaltene Wasser wird um so leichter vom Lösungsmittel aufgenommen, stärker gelöst, je niedriger die Dampfspannung des lösenden Wassers ist. Die Löslichkeit eines kristallwasserhaltigen Salzes in Wasser wird also durch fremden Zusatz um so größer, je mehr dieser die Dampfspannung des Wassers verkleinert. In der Natur sind allerdings kristallwasserhaltige Mineralien verhältnismäßig selten, so daß wir uns nur wenig mit ihnen zu befassen haben.

Für andere Mineralien können Lösungskurven auf Grund des vorliegenden Materials zumeist nicht konstruiert werden, weil die Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen so gleichmäßig gering ist, daß Löslichkeitsbestimmungen nicht ausgeführt werden konnten. In der Natur haben wir es aber nicht mit der Löslichkeit in reinem Wasser zu tun, da solches ja nicht vorkommt, sondern mit sehr verdünnten Salzlösungen, die die Mineralien zersetzen. Einen großen Einfluß übt die in so vielen Gewässern vorhandene Kohlensäure aus, die beständig löst.

Bei wasserhaltigen Mineralien haben wir verschiedene Hydrate, von denen jedes seine Löslichkeit hat. Zur Kenntnis der Bildungsweise ist auch, wie VAN'T HOFF² gezeigt hat, die Tensionsbestimmung des über der Lösung befindlichen Dampfes nötig. Zwischen Sublimation und Auflösung eines Stoffes besteht die größte Analogie.

Die Löslichkeit hängt von der Natur des betreffenden Stoffes und von der Natur des Lösungsmittels (Natur des Mediums, wie sie auch genannt wird) ab. Wenn ein Zusatz einer fremden Substanz wird das Lösungsmittel nicht geändert, wenn geringe Mengen zugesetzt werden: mit wachsender Konzentration dieses Zusatzes wird sich aber auch die Natur des Mediums ändern.³ Der Einfluß fremden Zusatzes besteht eher bei kristallwasserhaltigen Salzen. (Bei Zeolithen dürfte er sehr gering sein, denn Zeolithe verhalten sich vielfach anders als kristallwasserhaltige Salze.)

Sehr wichtig zur genauen Bestimmung der Löslichkeit schwer löslicher Substanzen ist die Bestimmung des elektrischen Leitvermögens; leider ist die Methode der Mineralien bisher wenig angewandt worden. Nach Versuchen von A. F. HOLLENBERG,⁴ welche sich meist auf Nichtmineralien bezogen, ist die gelöste Menge in einem Liter Wasser bei Zimmertemperatur

Aragonit	15 mg	Flußspat	14 mg
Gips	2070 „	Schwerspat	29 „

Über das Leitvermögen schwerlöslicher Salze, von welchen betreffs ihrer Löslichkeit Schwerspat, Gips und Coelestin in Betracht gezogen wurden, siehe KOHLRAUSCH,⁵ ferner sind auch die Untersuchungen von W. BÖTTGER⁶ heranzuziehen (vergl. Nachtrag).

Lösung von Gasen in flüssigen Phasen. — Die Flüssigkeiten können Gase aufnehmen und zwar je nach Druck und Temperatur mehr oder weniger, wobei bekanntlich ersterer die Löslichkeit vermehrt, letztere aber meistens ver-

¹ H. GOLDSCHMIDT, Z. f. phys. Chem. XVII, 145. — ² Vorlesungen I, p. 23, 32. — ³ V. NERNST, Theor. Chemie, IV. Aufl., p. 472. — ⁴ Z. f. phys. Chemie XII, 1893, 125. — ⁵ Z. f. phys. Chemie XLIV, 197, 1903; dann auch XII, 234, 1893. — ⁶ ibidem XLVI, 521, 1903.

mindert. In der Natur spielt die Kohlensäure eine wichtige Rolle bei der Lösung und Umbildung der Mineralien; für diese und andere Gase hat R. B. die Löslichkeit in Wasser zwischen 0—100° beim Druck einer Atmosphäre gestellt. Die Löslichkeit fällt mit höheren Temperaturen und verläuft daher Löslichkeitskurve steil.¹

Das Verhältnis des Druckes zur gelösten Gasmenge wird durch HENRYSche Gesetz geregelt, nach welchem sich viele Gase ihrem Druck proportional im Lösungsmittel lösen.

Natürlich können auch Silikatschmelzen oder geschmolzenes Silber, Kupfer, Schwefel, Gase absorbieren und Lösungen bilden. Hierbei kann Sauerstoff oxydierende Wirkung hervorbringen, wie bei geschmolzenem Kupfer, welches an Luft zu Cu_2O umgewandelt wird. Wasser und andere Gase werden vom Schmelzfluß gelöst, insbesondere unter Mitwirkung von höheren Drücken gewöhnlichem Atmosphärendruck entweicht dann das Gas und es entsteht Glas z. B. eine schaumige Masse.² Auf diese Weise kann man sich die Bimsbildung aus vulkanischen Gläsern erklären. Von Wichtigkeit wäre es, das Verhalten der schmelzenden Silikate gegen Wasser zu studieren. (Vergl. B. ROOZEBOOM II, 356.)

Volumveränderungen bei der Auflösung. — Bei der Auflösung fester Phase in einer flüssigen tritt zumeist Kontraktion ein; davon machen die Salze, namentlich Salmiak und Chlormagnesium ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), eine Ausnahme. Während H. SCHIFF und andere³ derart zwei Klassen von Körpern unterscheiden, solche, welche sich ausdehnen und solche, welche Kontraktion zeigen, nennt LECOQ DE BOISBAUDRAN⁴ nur eine Klasse von Körpern an, die starke graduelle Unterschiede bei verschiedenen Konzentrationen zeigen. Die zumeist eintretende Kontraktion ist nämlich nicht nur von der Natur des Salzes, sondern insbesondere von der Konzentration abhängig, da sie mit Zusatz von Lösungsmittel wächst.

LECOQ DE BOISBAUDRAN zeigte, daß NH_4Cl bei sehr verdünnten Lösungen auch bei 0° Kontraktion aufweist, dagegen glaubt er, daß auch andere Salze, die gewöhnlich Kontraktion aufweisen, bei sehr grosser Konzentration Ausdehnung zeigen könnten; ein prinzipieller Unterschied bestände also nicht, sondern es wäre ein gradueller; nach H. W. ROOZEBOOM (Heterogene Gleichgewichte II, 402) gibt es immer Lösungen, die aus festem Salz und Wasser unter Ausdehnung entstehen; bei welcher Konzentration das Umgekehrte eintritt, hängt von mehreren Umständen ab, von der Lage der Volumkurve der Lösungen und von der der Schmelzausdehnung. Auch bei Silikaten ist es nicht ausgeschlossen, daß sie sich je nach Temperatur und Konzentration mit Ausdehnung oder Kontraktion lösen, denn die Schmelzausdehnung darf nicht mit der Volumänderung beim Lösen identifiziert werden, (pag. 410, siehe auch Nachtrag.) Nicht ausgeschlossen ist, daß die von LECOQ DE BOISBAUDRAN angeführten Verhältnisse für die Diffusion der Magmen anwendbar wären, doch fehlt jeder experimentelle Beweis.

Wärmeverbrauch bei der Auflösung. — Bei der Auflösung fester Phase in einer flüssigen wird meistens Wärme verbraucht; doch gibt es Fälle, bei welchen im Gegenteil Wärme frei wird; dies gilt namentlich für Anhydride mancher kristallwasserhaltiger Salze.

Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit fester Körper. Die meisten Mineralien erfahren durch Temperatursteigerung eine Erhöhung der Löslichkeit, davon machen jene Salze, die sich unter Wärmeentwicklung auflösen, eine Ausnahme.⁵ Eine weitere praktisch wichtige Ausnahme tritt bei Geogenese einer gasförmigen Phase ein und spielt dies in der Natur bei den Karbonaten.

¹ Allgemeines siehe bei G. JUST, Z. f. phys. Chem. XXXVII, 1901, 342. — ² R. B. Chem. Min. 76. — ³ LIEBIGs Ann. 109, 113 u. Zeitschrift f. phys. Chem. 1896, XXI, p. 277; XXIV, p. 513. — ⁴ C. R. 1895, Bd. 120, 540; Bd. 121, 100. — ⁵ Vergl. J. H. VAN'T HOFF, Vorlesungen I, p. 31.

große Rolle. Wie R. ENGEL und J. VILLE¹ schon vor langer Zeit gezeigt haben, nimmt die Löslichkeit des Magnesiumkarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser bei konstantem Druck von 13,4° bis 100° bedeutend ab, bei ersterer Temperatur betrug die gelöste Karbonatmenge 28,45 g in einem Liter, bei letzterer war sie 0 g.² Die meisten Mineralien sind bis 80 und 90° in reinem Wasser nicht löslich, erst bei diesen Temperaturen können wägbare Mengen in Lösung gehen; dann sind aber wohl alle Mineralien löslich.

Der Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit der Mineralien in Wasser ist ein sehr bedeutender, wie Versuche von F. WÖHLER, von mir³ und von G. SPEZIA⁴ gezeigt haben. Ich habe bei 200° Apophyllit, also ein wasserhaltiges Silikat, gelöst; bei Abkühlung ergaben sich Neubildungen dieses Minerals; wahrscheinlich begünstigen unzerstörte Kriställchen die Kristallbildung und wirken als Keimmittel.

Bei den Zeolithen und anderen wasserhaltigen Silikaten wirkt also Temperaturerhöhung auf die Löslichkeit stark begünstigend. Auch bei Quarz zeigte G. SPEZIA, daß Temperaturerhöhung lösend wirkt, während Druckerhöhung wenig Einfluß hat. Für die Silikate wirkt jedenfalls Temperaturerhöhung sehr stark auf die Löslichkeit.

Einfluß des Druckes auf die Löslichkeit. — Da bei der Auflösung der meisten Körper Kontraktion eintritt, so muß nach dem zweiten Hauptsatze der Thermodynamik⁵ ihre Löslichkeit in Wasser mit Druck zunehmen, was H. C. SORBY experimentell bestätigte. F. PFAFF⁶ wies bei Gips, Quarz und Orthoklas eine Zunahme der Löslichkeit mit dem Druck nach; letztere Mineralien sind sonst bei gewöhnlicher Temperatur ganz unlöslich, aber Orthoklas war nach Behandlung mit Wasser unter Druck von 160 Atmosphären in drei Tagen etwas gelöst worden und zwar würden 136 Teile Wasser nötig sein, um einen Teil Feldspat zu lösen. Für Quarz ist allerdings nach Untersuchungen von G. SPEZIA⁷ die Löslichkeit unter Druck eine minimale und weit geringer als F. PFAFF erhielt, indessen macht E. VIOLA⁸ darauf aufmerksam, daß die Resultate G. SPEZIAS nicht einwandfrei sind, da letzterer statt glatter Kristallplatten anwandte. Man hat hier in Analogie mit den Arbeiten HULETTS am Gips (p. 215) eine normal gesättigte Lösung, bei feinem Pulver ist die Löslichkeit erheblich größer. Immerhin zeigen seine Versuche bei 50 Atmosphären, daß die Löslichkeit vom Druck viel weniger beeinflusst wird als von der Temperatur. Man wird aus allen Versuchen bei Silikaten nur eine geringe Zunahme der Löslichkeit mit dem Druck anzunehmen haben. Von anderen Versuchen ergaben die von H. C. SORBY mit CaSO_4 , K_2SO_4 , welche aber nur bis 164 Atmosphären ausgedehnt wurden, eine geringe Löslichkeitszunahme, bei Salmiak wurde entsprechend der beim Auflösen in Wasser eintretenden Volumvergrößerung geringe Abnahme der Löslichkeit gefunden.

Versuche von F. BRAUN und von E. F. v. STACKELBERG⁹ ergaben Zunahme der Löslichkeit. W. FAIRBAIRN fand die Löslichkeit von Salmiak und Kochsalz bei 100 Atm. unverändert, ebenso wie früher A. FAVRE.

Die Frage, ob durch Druck die Löslichkeit erhöht wird, ist prinzipiell wichtig. Wir haben nun früher gesehen, daß die Konzentration eine Rolle spielt, wäre daher auch theoretisch denkbar, daß bei großer Konzentration die Kontraktion bei Auflösung in das Gegenteil übergehen könnte. Praktisch dürfte dies aber für die natürlichen Gewässer nicht in Frage kommen, da sie sehr verdünnt sind, auch

¹ C R. 1881, 93, 340 u. 1885, 100, 444. — ² Wenn jedoch die Kohlensäure in flüssiger Form angewandt wird, so ist die Löslichkeit geringer als in gasförmiger. Handelt es sich jedoch um wasserhaltige Körper, wie Zeolithe, so ist auch in flüssiger Kohlensäure bedeutende Löslichkeit vorhanden; so löste ich Chabasit in flüssiger Kohlensäure und es ergaben sich einzelne Neubildungen dieses Mineral. (N. J. f. Mineral. 1890, I.) — ³ N. J. f. Min. 1890, I. — ⁴ Atti Acc. Torino 1895, 30. — ⁵ Vergl. W. OSTWALD, Lehrb. d. allgem. Chem. II (2) 832. W. RNST, Theoret. Chem. (4. Aufl.) 648. — ⁶ Allg. Geologie, 1873, 310. — ⁷ Accad. d. Sc. Torino 1896, 31, 246. — ⁸ Z. f. Krist. 29, 243. — ⁹ Zeitschr. f. phys. Ch. XX, 348, 1896.

zeigen alle Versuche (wenn wir von Chlormagnesium und den Ammonsalze sehen), daß eine geringe Zunahme der Löslichkeit mit dem Druck stattfindet. Betrag kann aber, wie in einem früher erwähnten Falle, sehr gering sein, ja falls können auch in tieferen Schichten, falls nicht Temperatursteigerung findet, die Mineralien ungelöst bleiben, wie das ja die Erfahrung best. Wenden wir die Erfahrungen auf die Schmelzlöslichkeit an, so würden wir liches finden; hier ergeben sich aber starke Konzentrationen und schlie wäre es denkbar, daß unter sehr hohem Druck die Löslichkeit der Silikate geringere wäre. Bei so hohen Drucken wächst allerdings der Schmelzpunkt bedeutend.

Sehr wichtig ist jedoch die Löslichkeitszunahme unter Druck bei Gegenwart einer chemisch angreifenden gasförmigen Phase, z. B. von Kohlensäure haben R. ENGEL und J. VILLE¹ gezeigt, daß von Magnesiumkarbonat bei 1 Atmosphäre in 1 Liter kohlensäurehaltigem Wasser 25,79 g gelöst wurden, bei Druckvergrößerung stieg dieser Gehalt, er betrug schon bei 9 Atm. 56,59 g.

Auch die Löslichkeit der Silikate in kohlensäurehaltigem Wasser wächst mit dem Druck und muß daher in tieferen Schichten die Umsetzung der Silikate stärker sein als an der Oberfläche.

Versuche an Karbonaten.

Außer den erwähnten Versuchen von R. ENGEL und J. VILLE sind noch solche von A. COSSA² ausgeführt worden; er verwendet reines, mit Kohlensäure gesättigtes Wasser bei 18°. Am meisten löslich ist Calcit, von welchem 10 000 Teile Wasser 10—12 Teile gelöst werden, hierauf folgt FeCO₃ mit 7,2 Teilen, dann Dolomit mit 3,10 Teilen, Magnesit mit 1,15 Teilen, Melanterit (MgFeC₂O₆) mit 0,75 Teilen.

Bei 10° lösen 10 000 Teile mit Kohlensäure gesättigtes Wasser 17 Teile BaCO₃ und 12 Teile SrCO₃ nach Versuchen von J. LASSAIGNE.³

Die Löslichkeit von CaCO₃ und MgCO₃, BaCO₃ in kohlensäurehaltigem Wasser und ihre Abhängigkeit vom Kohlensäuredruck der Lösung. TH. SCHLOESSING⁴ erhielt für CaCO₃, wenn x den Kohlensäuredruck, y die Menge des im Liter gelösten Calciumkarbonats ist, nach Abzug von 13,1 mg, die in reinem Wasser gelöst werden,

$$x^{0,37886} = 0,92128 y.$$

J. H. VAN'T HOFF⁵ erhielt die Formel

$$C_{Ca}^{2,56}(\text{CO}_2\text{H})_2 = K C_{\text{CO}_2}$$

wobei 2,56 der Aktivitätskoeffizient des Calciumbikarbonats ist.

Nach dem Massenwirkungsgesetz ohne Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten wäre die Konzentration des Calciumbikarbonats dem Kohlensäuredruck proportional. Auf Grund dieser Arbeiten sowie der von F. SHERRILL, J. W. WALKER und CORMACK kommt G. BODLÄNDER zu der Formel

$$\text{HCO}_3' = 12 \cdot 69 \sqrt[3]{K_1 \cdot \text{CO}_2},$$

welche für die Erdalkalikarbonate gilt, soweit sie in Wasser sehr wenig löslich sind, jedoch ist K_1 , das Löslichkeitsprodukt des Monokarbonats, für

¹ C. R. 1881, 93, 340; 1885, 100, 444. — ² R. BRAUNS, Chem. Min., p. 39.
³ J. ROTH, Chem. Geologie I, 53. — ⁴ C. R. 1872, 74, p. 1552; 75, p. 70. — ⁵ Vorles. I, 149. — ⁶ Z. f. phys. Chem. XII, 1893, 174.

chiedene Karbonate verschieden; der folgende Ausdruck muß bei den verschiedenen Drucken für dasselbe Erdalkali konstant sein

$$\sqrt[3]{K_1} = \frac{HCO_3'}{12 \cdot 69 \sqrt[3]{CO_2}}.$$

G. BODLÄNDER¹ hat auch die berechneten und beobachteten Werte verglichen und Abweichungen von 2,6 ‰, in einem Falle von 7 ‰ erhalten.

Nach F. W. KÜSTER² sind die Erdalkalikarbonate in ihren wässrigen Lösungen nicht nur elektrolytisch, sondern auch hydrolytisch dissoziiert, sie enthalten also nicht nur Ca^{++} - und CO_3^{--} -Ionen, sondern auch HCO_3' und OH' -Ionen. G. BODLÄNDER berechnet für Calciumkarbonat eine Hydrolyse von 83,4 ‰, für Baryumkarbonat 78,4 ‰.

Für Magnesiumkarbonat wird die obige Formel nach Versuchen von R. ENGEL³ zu

$$\sqrt[3]{K_1} = \frac{HCO_3'}{13 \cdot 22 \sqrt[3]{CO_2}}.$$

Die Hydrolyse dieses Salzes zeigt aber einen viel geringeren Wert, nämlich 19,3 ‰. Wahrscheinlich enthält die Lösung des neutralen Karbonats in kohlensäurefreiem Wasser komplexe Ionen $(MgCO_3)_n \cdot MgOH'$. Eine Lösung eines Bikarbonats kann nur in Gegenwart freier Kohlensäure bestehen, wird diese immer wieder abgesaugt, so muß es in neutrales Karbonat übergehen.

Nach FRANCK K. CAMERON und LYMAN BRIGGS⁴ wird der Gehalt von Magnesiabikarbonat in Lösungen, durch welche wochenlang kohlensäurehaltige Luft strömte, wenn Berührung mit festem Magnesiakarbonat erfolgte, auf 65 ‰ gesteigert, während er sonst nur 50 ‰ betrug. Es ist dies für natürliche Prozesse wichtig. C. KLEMENT⁵ erwärmte fein gepulverten Aragonit mit Meersalz auf 90 bis 92° und erhielt ein Karbonat entsprechend 68,3 ‰ $MgCO_3$. E. COHEN und H. RAKEN⁶ ließen kohlensäurehaltige Luft durch Meerwasser strömen und bestimmten darin die Löslichkeit von $CaCO_3$, wobei sich ergab, daß dasselbe an kohlensaurem Kalk nahezu gesättigt war, es würden also ca. 0,018 g $CaCO_3$ im Liter enthalten sein.

Bildung von Karbonaten. — Die Löslichkeit der Karbonate ist in kohlensäurehaltigem Wasser verschieden, zumeist haben wir aber in der Natur nicht ein einziges Salz in der Lösung, sondern mehrere; tritt nun zu der ursprünglichen Lösung eines Salzes ein zweites, so wird die Löslichkeitsbeeinflussung nach dem W. NERNSTSchen Gesetze eintreten. Handelt es sich, wie häufig, in der Natur um ein zweites Karbonat, so wird die Löslichkeit geringer, es erfolgt Fällung resp. Kristallbildung. Calciumkarbonat läßt sich daher durch kohlensäurehaltige gesättigte Lösungen von $MgCO_3$, $FeCO_3$, $ZnCO_3$ in die entsprechenden kristallisierten Mg-, Fe-, Zn-Karbonate umwandeln. Wenn eine gesättigte Lösung von $CaCO_3$ vorhanden ist, so kann sie noch $MgCO_3$ aufnehmen; ersteres fällt dann aus. Wird $CaCO_3$ mit gesättigten Lösungen jener Salze behandelt, so löst sich ein Teil des Calciumkarbonats auf und ein Teil des zweiten Karbonates fällt aus, bis bei ihm Gleichgewicht hergestellt ist.

Kalkspat kann leicht aus seinen Lösungen durch andere Karbonate verdrängt werden, z. B. durch Mg-, Zn-, Fe-Karbonat oder auch durch Chloride oder Sulfate dieser Metalle. Wir können den Prozeß künstlich erzeugen, während in der Natur ihn die Pseudomorphosen zeigen. Bei Zusatz von Magnesium-

¹ Z. f. phys. Chem. XXXV, p. 23. — ² Z. f. anorg. Ch. 22, 1899, p. 161. — ³ C. R. 100, 1885. — ⁴ Journ. Phys. Chem. 5, 1901, p. 537. — ⁵ Bull. soc. geol. belge 8, 1894. — ⁶ Z. f. phys. Chem. XLI, p. 150, 1902.

karbonat zu einer Lösung von Calcit in kohlensäurehaltigem Wasser wird, da ein Salz mit gemeinschaftlichem Ion zugesetzt wird, die Löslichkeit verringert es bildet sich hier bei erhöhter Temperatur Dolomit.

Bei den Karbonaten ist zu beachten, daß die Löslichkeit, da wir es in kohlensäurehaltigem Wasser zu tun haben, von Druck und Temperatur abhängig ist, welche in verschiedenen Tiefen der Erde sehr verschieden sind; daher wird bei aufsteigenden Quellen an verschiedenen Punkten die Löslichkeit sehr schwanken, wobei aber Druck und Temperatur, wie wir sahen, entgegengesetzt wirken.

Die Umwandlung eines Salzes in ein anderes erfolgt nach den Löslichkeitsverhältnissen; um so leichter wird dies der Fall sein, je leichter löslich das ursprüngliche im Verhältnis zum zweiten ist. Um Baryum- oder Strontiumkarbonat in Sulfat umzuwandeln, muß man weit grössere Mengen anwenden als umgekehrt, da das Strontiumsulfat leichter löslich ist als das Karbonat. Die Substanz KAlSi_3O_8 (Leucit) wird durch KCl oder durch Kaliumkarbonat, wie J. LEMBERG gezeigt hat, leicht in Analcim umgewandelt, wobei K gegen Na umgetauscht wird. Der umgekehrte Prozeß ist auch möglich, findet in der Natur jedoch nicht statt, da offenbar bei normaler Temperatur $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ in KCl viel leichter löslich ist. Hier und bei den Karbonaten ist die Behandlung nach den Gesetzen der reziproken Salzpaare notwendig (p. 204).

Calcit kann in Dolomit durch Lösung von Magnesiumbikarbonat bei 100° übergeführt werden; je höher die Temperatur, je größer ist der Dolomitanteil.¹ Bedeutend auf die Löslichkeit des Calciumkarbonats wirken Natriumsulfat und Magnesiumsulfat, ebenso wirken auf Magnesiumkarbonat Chlornatrium und Chlormagnesium stark ein. Die Löslichkeit dieses Salzes in kohlensäurehaltigem Wasser steigt sehr stark mit dem Druck.

Magnesiumsulfat wandelt Natriumkarbonat in Magnesit um; das Salzpaar Natriumkarbonat plus Magnesiumsulfat ist bei $100\text{—}150^\circ$ unstabil. Dolomit erhält man bei 100° durch folgende Reaktion:



Nach A. FAVRE und J. Ch. MARIGNAC gelingt die vollständige Reaktion um so leichter, je mehr die Temperatur über 100° steigt; die Stabilität des Salzpaars, welches rechts in der Gleichung steht, steigt mit der Temperatur.

Ähnlich ist die Umwandlung des Calcits durch Magnesiumsulfat, welche schon A. v. MORLOT durchführte. Hier wird das Salzpaar Dolomit plus Calciumsulfat erst bei ca. 200° stabil. In der Natur ist allerdings dieser Vorgang ein seltener, da die Umwandlung schon aus magnesiahaltigen Kalksteinen erfolgt.² Nach C. KLEMENT³ wäre indes bei Vorgängen in der Natur das umgewandelte Calciumkarbonat nicht Calcit, sondern Aragonit, welcher bei Gegenwart von Kochsalzlösung viel leichter umgewandelt wird als Calcit. Bei 91° erfolgte durch Magnesiumsulfat das Maximum der Umwandlung, es bildet sich hier am meisten, nämlich 42% Magnesiumkarbonat; nach C. KLEMENT wird erst später aus dem Gemenge von Calcium- und Magnesiumkarbonat Dolomit gebildet.

Zu erwähnen ist noch die Methode, die F. W. PFAFF⁴ benützt und welche er auch auf die Umwandlung der Kalksteine in Dolomit anwandte. Er stellte durch Einwirkung von H_2S auf Calciumkarbonat eine wässrige Lösung eines schwefelhaltigen Calciumkarbonats und auf dieselbe Weise aus MgO - und $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ -Lösung ein ähnliches Mg-Karbonat dar. Gleichen Mengen dieser Salzlösungen wird langsam NaCl (das die Löslichkeit erhöht) zugesetzt und dann unter Einleiten von CO_2 das Ganze der Verdunstung ausgesetzt; zuerst scheiden sich

¹ HOPPE-SEYLER, D. geol. Ges. **27**, 1875. — ² C. DOELTER u. R. HOERNES, Jahrb. geol. R.-Anstalt 1875. — ³ G. TSCHERMAKS Min.-petr. Mitt. **14**, 1895, 530. — ⁴ N. J. f. Min., Bl. Bd. IX, 1894, 485.

Salzkristalle aus und ein Gemenge von beiden Karbonaten. Wird durch Verdunstung die Lösung konzentrierter, scheidet sich der Dolomit, das Doppelsalz beider ab. Diese Erklärung könnte sich vielleicht auch teilweise auf den in Salzlagern vorkommenden Dolomit beziehen.

H. VATER¹ stellte Calciumkarbonat durch langsame Diffusion vermittelt doppelter Umsetzung zwischen CaCl_2 und KHCO_3 in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser dar,



Bei den Diffusionsversuchen bildete sich auch dann Calcit und nicht Aragonit, wenn Baryumkarbonat bis 18,77 % zugesetzt war.

Über die Bildung der Karbonate wären Versuche anzustellen, um die Stabilität der Salzpaare zu konstatieren (vergl. p. 205).

Wenn die Atmosphärien oder kohlensäurehaltige Wasser auf Magnesiabikarbonate einwirken, bildet sich nicht zunächst das stabile wasserfreie Karbonat, sondern metastabile wasserhaltige Karbonate, wie Lansfordit² $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$. In Versuchen durch Verdunsten von Magnesiabikarbonatlösung erhält man $\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, diese gehen dann in stabiles wasserfreies Karbonat über; letzteres bekommt man auch bei Temperatursteigerung.

Bei der Einwirkung von Alkalikarbonatlösungen auf Gips und Anhydrit entsteht bei niedriger Temperatur Calcit. Die Angabe G. ROSES, daß unter 30° Calcit die stabile Modifikation ist, wird von H. VATER bestätigt.

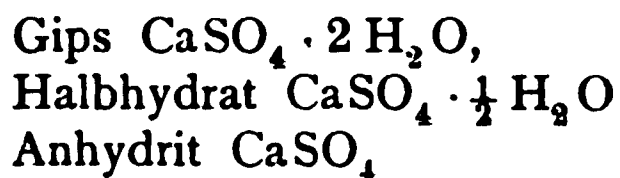
B. DOSS³ hat die Bildung von Calcit aus gipshaltigem Wasser in der Natur nachgewiesen, die Kristalle enthalten kleine Mengen von Gips.

Bildung von Anhydrit und Gips.

Aus einer wässrigen Lösung kristallisiert Calciumsulfat als Gips, aus einer gesättigten Lösung von Chlornatrium oder Chlorkalium dagegen nach R. BRAUNS Anhydrit, wenn dafür Sorge getragen wird, daß dessen Bestandteile durch langsame Diffusion etwa von CaCl_2 und MgSO_4 sich in der Chloridlösung vereinigen.⁴

H. VATER folgert aus seinen Versuchen, daß, wie bereits HOPPE-SEYLER und ROSE annahmen, Anhydrit zu seiner Bildung höherer Temperatur bedarf, da die Umwandlung von $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in CaSO_4 auch in einer mit Magnesiumchlorid gesättigten Lösung eine 45° übersteigende Temperatur erfordert.

Die widersprechenden Resultate dieser Autoren erklärt J. VAN'T HOFF⁵ durch die Langsamkeit, mit welcher bei dieser Umwandlung Gleichgewichtszustände sich einstellen; er hat das Problem, unter welchen Umständen die drei Sulfate



entstehen können, ausführlich und grundlegend bearbeitet: Es wurden die Dampfdrucke der Lösungen bestimmt. Der Gips verwandelt sich bei 107° in das Halbhydrat, die Einstellung des Gleichgewichts wird verzögert, was der Härte der Mineralien zuzurechnen ist. Bei dieser Temperatur und der Maximaltension des Wasserdampfes von 1 mm besteht Gleichgewicht zwischen Gips, Halbhydrat und dem ausgetretenen Wasser. Der Siedepunkt des Gipses ist $101^\circ 5$; es ist dies die Temperatur, bei der die Dampftension des Kristallwassers im Gips den Betrag einer Atmosphäre erreicht. Es war zu erwarten, daß die obige Umwandlungstemperatur zu Halbhydrat durch

¹ Z. f. Krist. 1893, 21, 442. — ² F. A. GENTH u. C. PENFIELD, Z. f. Krist. 14, 255, 17, 561. — ³ N. J. f. Min. 1897, I, 105. — ⁴ N. J. f. Min. 1894, II, 259. — ⁵ Sitz.-Ber. d. K. Berl. Ak. 1890, 559; 1901, 570, 1140, mit E. ARMSTRONG, W. HINRICHSSEN, F. WEIGERT u. G. JUST, Ztschr. physik. Chem. XLV, 257 (1903). Siehe auch das Referat von R. BRAUNS, N. J. f. Min. 1902, II, 5.

Zusatz von Chloriden herabgesetzt wird, so durch gesättigte Lösungen des Hydrates von Chlormagnesium und Chlorcalcium auf 11° resp. 17° , durch Natrium auf 76° . Die Temperatur, bei welcher das Halbhydrat Anhydrit spaltet, liegt unterhalb 107° ; durch den Einfluß der Zeit kann die Umwandlung verzögert werden und es ist nun zu beobachten, daß Gips und Halbhydrat sich gegenseitig umwandeln. Es tritt auch noch zwischen Halbhydrat und Anhydrit ein »löslicher, schnell erhärtender Anhydrit« auf, dessen Bildungstemperatur aus Gips unter 100° liegt. Die Tension des Kristallwassers in Gips bei Anhydritbildung beträgt bei 25° 17,2 mm. Aus Lösungen von kleinerer Konzentration scheidet sich Anhydrit ab.

Der metastabile lösliche Anhydrit wandelt sich in gewöhnlichen natürlichen Anhydrit auch unter 100° um, gewöhnlich bei 70° ; einmal wurde so die Bildung desselben bei 37° beobachtet. Die Bildung des Anhydrits aus Gips

folgt bei einer niedrigeren Temperatur als die des Halbhydrats; es ist also nicht statisch, tatsächlich kommt das Halbhydrat zwischen Gips und Anhydrit nicht vor. (Es ist ein von A. I. beschriebenes Calciumsulfat mit dem Halbhydrat identisch.) Die Umwandlung des Halbhydrats in die stabile Form ist also von der Temperatur abhängig.

In süßem Wasser ist der NaCl-Gehalt für die Bildung des Anhydrits erst bei 60° stabil. In der Anwesenheit von Natrium drückt die Umwandlungstemperatur auf 30° herunter und in Gegenwart von

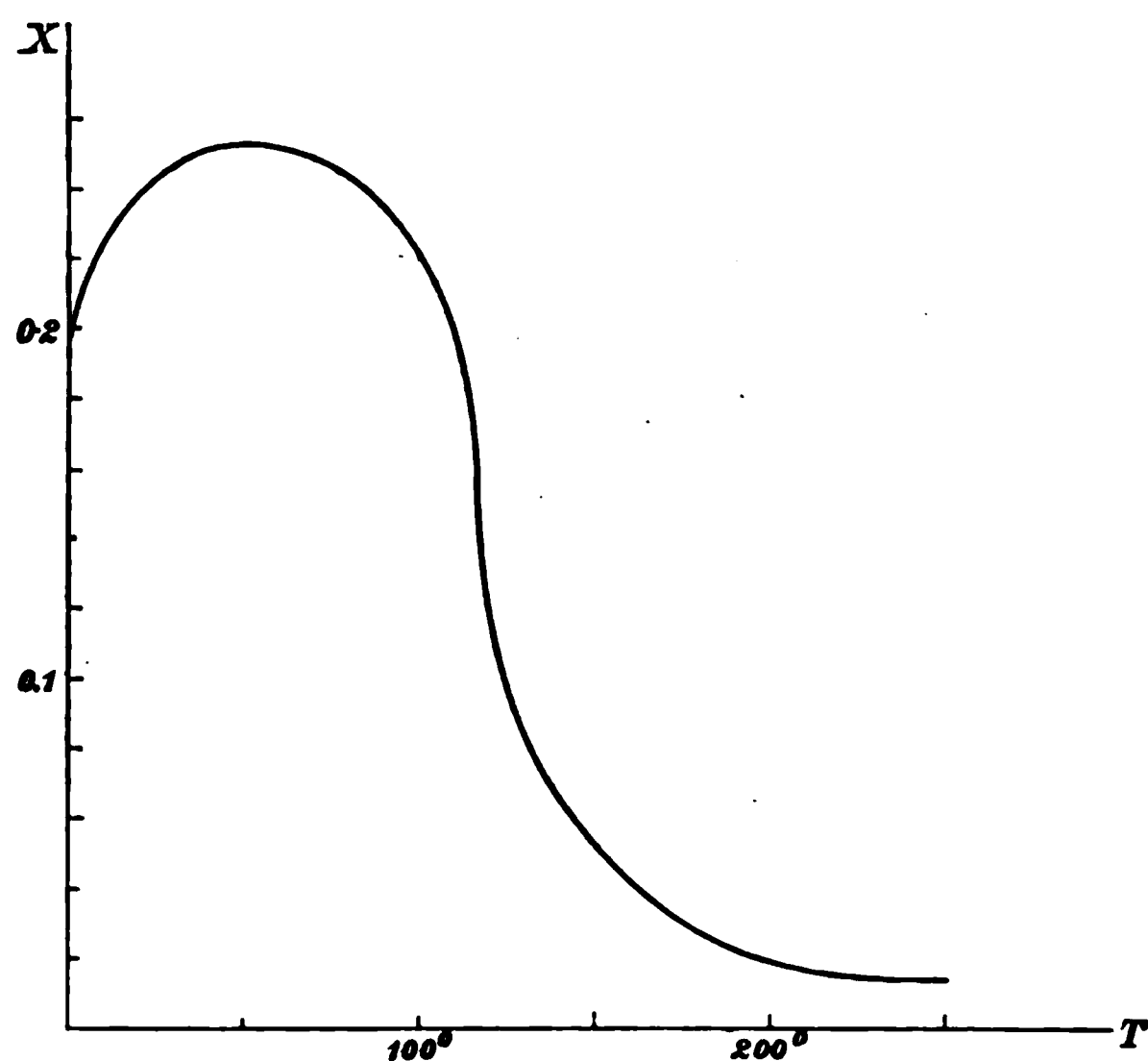


Fig. 58.

Änderung der Löslichkeit X des Gipses mit der Temperatur T
nach W. A. TILDEN und W. SHENSTONE.

magnesium geht sie schon auf 25° herunter. In Berührung mit Lösungen, die eine größere Wasserdampftension als die Kristallwassertension des Gipses aufweisen, wird dieses Hydrat das stabile sein; Halbhydrat aber ist dagegen die stabile Form bei Lösungen, deren Tensionen zwischen derjenigen von Gips und Halbhydrat liegen, während Anhydrit bei noch kleineren Tensionen stabil ist.

In den Abbausalzen ist schon bei 25° Gipsbildung ausgeschlossen. Calciumsalz tritt als Doppelsalz (Glauberit) oder als Anhydrit auf. In reinem Wasser liegt die Sache noch einfacher, indem von Anfang der Steinsalzbildung an, da dann die entstehende Mutterlauge eine kleinere Dampftension als das Wasser bei 25° besitzt, nur mit Anhydrit zu rechnen ist, was dem Auftreten der A-region entspricht.

Die Löslichkeit von Gips in Lösungen von Chlormagnesium, Chlorcalcium und Natriumsulfat wurde von FRANK CAMERON und ATHERTON SEIDEL¹ bestimmt; sie hängt von den verschiedenen Konzentrationen ab. Wenn die

¹ Journ. Phys. Chem. V, 643, 1901; Z. f. phys. Chem. XLI, 499.

Concentration des Chlormagnesiums 1,3 molar ist, ist die Löslichkeit des Gipses 3 mal größer als in reinem Wasser, bei weiterem Wachsen fällt sie. Bei vierfacher Concentration hat sie gleich den ursprünglichen Wert. Calciumchlorid vermindert stark. Natriumsulfat vermindert anfangs die Löslichkeit, später steigt diese an und bei 0,9 molarer Lösung erreicht sie den ursprünglichen Wert. Chlornatrium begünstigt die Löslichkeit, bei $2\frac{1}{2}$ mal normaler Concentration des Chlornatriums erreicht die Löslichkeit des Sulfats ein Maximum.

Die Löslichkeit des Gipses in Wasser wurde von G. A. HULETT,¹ namentlich mit Rücksicht auf verschiedene Korngröße bestimmt. Eine bei 25° normal gesättigte Lösung² enthält in einem Liter 2,085 g CaSO_4 oder 2,631 Gips oder 5,330 Millimol. Die maximale Concentration des feingekörnten Gipses bei 25° beträgt dagegen 2,476 CaSO_4 und 3,1315 g Gips per Liter, sie ist 18,2 Millimol. Die Größe der Teilchen, welche mit der normal gesättigten Lösung im Gleichgewicht stehen, ist 2 μ , für die zweite Lösung 0,3 μ . Diese letztere Lösung kehrt zur Concentration der normal gesättigten zurück und die Teilchen wachsen zu 2 μ . Beim Schütteln einer normal gesättigten Lösung mit groben Teilchen Gips kann die Concentration durch mechanische Zerkleinerung der Gipsteilchen um einige Prozent ($5\frac{1}{2}\%$) erhöht werden.

Löslichkeit von Baryumsulfat. — Schwerspat ist nach F. KOHLRAUSCH 15% löslicher als gefällter BaSO_4 ; G. A. HULETT dagegen hat seine Löslichkeit nur wenig größer gefunden als bei künstlichem Baryumsulfat. Er hat nur geringe Unterschiede, 2,38 mg per Liter, zwischen beiden gefunden. Sorgfältig gereinigter und fein gepulverter Schwerspat zeigte eine Concentration von 1,18 mg pro Liter, also einen ganz bedeutenden Zuwachs.

Eine normal gesättigte Lösung von künstlichem Baryumsulfat zeigte die Concentration 2,29 Milligramm, die Größe der Teilchen betrug 1,8 μ . Bei sehr fein zerriebenem Pulver, dessen Teilchengröße 0,1 μ ist, ist die entsprechende Concentration 4,15 mg per Liter.

Silikate.

In reinem Wasser sind Silikate nicht unlöslich, wie Versuche von mir³ und A. BINDER⁴ gezeigt haben. Sehr groß ist ihre Löslichkeit in kohlensäurehaltigem Wasser, wie die Gebrüder ROGERS und R. HOFFMANN⁵ gezeigt haben. Bei Zufuhr von Druck vergrößert sich die Löslichkeit in kohlensäurehaltigem Wasser, wobei nach R. MÜLLER⁶ Zersetzung eintritt; am meisten wurden Kalk und Eisenoxydul, am wenigsten Thonerde und Kieselsäure ausgelaugt. Genaue quantitative Löslichkeitsversuche wären noch sehr notwendig, insbesondere mit kohlensäurehaltigem Wasser bei verschiedenen Drucken.

J. C. CLARKE⁷ hat dann jene Versuche bestätigt. G. STEIGER hat versucht, die Bestimmung der verhältnismäßigen Geschwindigkeit, mit der sich Silikate auflösen, durchzuführen.

F. KOHLRAUSCH hat durch Bestimmung der Leitfähigkeit von Lösungen von Natriumsilikat bewiesen, daß das Salz in den verdünnten Lösungen fast vollständig in Ätznatron und Kieselsäure gespalten ist, so daß die Säure im freien Zustande kolloidal gelöst in der Flüssigkeit vorhanden ist.

L. KAHLENBERG und A. LINCOLN⁸ bestätigten die Resultate von KOHLRAUSCH und dehnten sie auch auf andere Silikate aus, z. B. von der Formel M_2SiO_3 .

¹ Z. f. phys. Chem. XXXVII, 385, 1901, ebenda XLVII, 357 und 625 (1904). — Unter normal gesättigter Lösung ist nach G. HULETT eine solche zu verstehen, welche im Gleichgewicht mit einer ebenen Fläche des festen Stoffes ist, zur Herstellung wendet er hier grobe Gipsplatten an. — ³ G. TSCHERMAKS Min.-petr. Mitt. 11, 1890, 319. — ⁴ Ebd. 12, 1892, 332. — ⁵ Inauguraldissertation, Leipzig 1882. — ⁶ G. TSCHERMAKS Min.-petr. Mitt. 1877, p. 25. — U. S. geolog. Survey Bulletin 1900, p. 159. — ⁸ Journ. of Phys.-Chem. 2, 1898, 77; N. J. 1899, 95.

und MHSiO_3 . Die natürlichen kieselensäurehaltigen Wasser enthalten also keine Silikate, sondern die Kieselsäure im kolloidalen gelösten Zustande, daneben freie oder kohlensaure Alkalien oder Erdalkalien. Nach FR. AUERBACH kommt in Mineralwässern, welche freie Kohlensäure enthalten, Borsäure und Kieselsäure frei und undissoziiert vor.¹

Für die Löslichkeit von Mineralien in schwefliger Säure siehe W. B. SCHMIDT (Tsch. min. petr. Mitt., 4, 1882, 1), er stellte eine Löslichkeitsreihe für die Oxyde der angewandten Mineralien auf: MgO , Fe_2O_3 , CaO , Na_2O , Al_2O_3 , K_2O , SiO_2 .

Löslichkeit und Bildung von Silikaten durch überhitztes Wasser. — Während Druckvermehrung, wie wir sahen, wenig auf die Löslichkeit von Silikaten in wässrigen Lösungen Einfluß hat, ist bei hohen Temperaturen die Löslichkeit eine sehr bedeutende. Wenn wir Silikate in verschlossenen Röhren Temperaturen von $300\text{--}500^\circ$ aussetzen, können wir ganz andere Resultate erzielen als unter 100° . Leider ist eine Temperaturerhöhung über $530\text{--}550^\circ$ nicht durchführbar, da auch das beste Material bei solchen Temperaturen dem hohen Druck nicht mehr widerstehen kann. Man hat daher niemals wirklichen Schmelzfluß bei Gegenwart von Wasser erreicht, wie wir ihn in der Natur beobachten. Man erhält daher auch niemals eine zusammenhängende Masse, wie sie einem Eruptivgestein (Granit oder dergleichen) zukommt, sondern Kristallpulverniederschläge aus winzigen Kriställchen, die oft recht gute Kristallform zeigen.

Bei der Analogie der Lösung mit den Schmelzen wird man jedoch auf ähnliche Gesetzmäßigkeiten bei solchen Lösungen wie bei Schmelzen stoßen; immerhin wird es gut sein, die beiden Verschiedenheiten auseinanderzuhalten um nicht allgemeiner theoretischer Gesichtspunkte halber die gefundenen Gesetzmäßigkeiten einer Reihe ohne nähere Prüfung auf die andere zu übertragen.

Von Wichtigkeit ist, wie aus den verschiedenen Versuchen hervorgeht, die angewandte Temperatur, die aber leider bei vielen Versuchen nicht genau angegeben wurde. Auch wissen wir nicht, bei welcher Temperatur die Ausscheidung erfolgte, da nur die Maximaltemperatur angegeben wurde. Bei Versuchen, welche unter $350\text{--}400^\circ$ gemacht wurden, also ungefähr unter der kritischen Temperatur des Wassers (die ja bei Zusätzen von Silikaten stärker erhöht wird),² bildeten sich entweder nur Zeolithe oder neben wasserfreien Mineralien auch diese, über jener Temperatur wurden Zeolithe nicht beobachtet. Demnach wären Zeolithe über dieser Temperatur nicht existenzfähig, dagegen bilden sich unter 400° fast keine wasserfreien Silikate. Es ist also jene kritische Temperatur von circa 400° die Übergangstemperatur zwischen Zeolithen und den entsprechenden wasserfreien Silikaten. Wir wissen übrigens, daß bei Atmosphärendruck erhitzte Zeolithe sich meist bei ähnlichen Temperaturen zersetzen und kein Wasser mehr aufnehmen können. Aber auch der Druck kann auf die Umwandlung, wenn auch geringere Einfluß haben, er beeinflußt jedenfalls die Umwandlungstemperatur wasserfreier Silikate in Zeolithe.

Aus wässrigen Lösungen von Mischungen, welche Kieselsäure, Thonerde, Natrium- und Calciumkarbonat enthalten, lassen sich in verschlossenen Röhren zwischen 130 bis 190°C . Zeolithe darstellen.³ Bei natronhaltigen Lösungen bildet sich vorzugsweise Analcim und es scheint, daß dieser unter den Na-Al-Silikaten die stabilste Verbindung darstellt, falls die kritische Temperatur nicht überschritten wird. Auch bei höheren Temperaturen habe ich zahlreiche Versuche zur Darstellung von Silikaten unter Druck in verschlossenen Röhren aus-

¹ Z. f. phys. Chem. XLIX, 1904, 223. — ² Über die Steigerung des kritischen Punktes des Wassers bei Zusatz von Silikatschmelzen siehe H. W. ROOZEBOOM, Heterogene Gleichgewichte I p. 357. Über kritische Temperatur von Lösungen vergl. M. CENTNERSZWER; Z. f. phys. Chem. 27 (1903). A. SMITS, ebenda, 51, 193 (1905). Nach M. CENTNERSZWER ist die molekulare Umwandlung der kritischen Temperatur von der Natur des gelösten Stoffes unabhängig. Vergl. N. LAAR, Chem. Centralblatt (1905) I 1355. — ³ C. DOELTER, N. J. f. Min. 1890, I, 111.

führt, hierbei ergab sich, daß unter 350° (zumeist betrug die Temperatur $200-300^{\circ}$) keine wasserfreien Silikate, sondern zumeist Zeolithe gebildet wurden; insbesondere scheint auch hier Analcim bei dieser Temperatur sich noch zu bilden, weil er bei Atmosphärendruck sein Wasser bei 400° verliert; bei noch höherer Temperatur als 400° bildet sich leichter Nephelin. E. BAUR erhielt bei 400° , also über dem kritischen Punkt, Orthoklas, Albit, Quarz, aber keine Zeolithe.

CH. FRIEDEL und E. SARASIN, sowie CH. und G. FRIEDEL haben bei Temperaturen von $400-550^{\circ}$ gearbeitet. Über 400° erhielten die ersteren noch Analcim aus einer Mischung von kieselaurer Thonerde und kieselaurer Natron, was etwas befremdend ist, da der Analcim sich sonst bei höherer Temperatur zersetzt; es ist anzunehmen, daß der zuerst gebildete Analcim sich in manchen Fällen im weiteren Laufe der Reaktion bei Temperatursteigerung in Albit oder Nephelin umwandelte. Ein ähnliches Resultat erhielt ich bei 350° .

Bei 500° bildet sich dagegen Albit; demnach spaltet sich bei hoher Temperatur, etwa bei $350-450^{\circ}$, welche Umwandlungstemperatur wahrscheinlich mit dem Druck ziemlich schwanken wird, das Analcimsilicat in Nephelin und Kieselsäure:



Der Einfachheit halber wurde die Formel des Nephelines mit NaAlSiO_4 angenommen.) Aber auch für die Umwandlung des Albit in Analcim und Nephelin wären noch die näheren Verhältnisse zu erforschen. Albit ist bei höherem Druck und geringer Temperatur bestandfähiger, das umgekehrte findet bei Nephelin statt; ob Nephelin oder Albit sich bildet, hängt aber zum Teil auch von dem Überschuß an Natron oder von SiO_2 ab. Es wären die Versuche mit verschiedenen Lösungen, auch mit Berücksichtigung von Druck und Temperatur auszuführen, wobei diese stets so einzurichten wären, daß eine bestimmte Temperatur nicht überschritten wird; auf diese Weise könnten die Umwandlungspunkte von Nephelin, Albit, Analcim gefunden werden. Was den Natrolith anlangt, so ist durch meine Versuche nachgewiesen, daß er sich über 100° aus Nephelin nicht bildet und die häufigen Pseudomorphosen von Natrolith nach Nephelin würden darauf hinweisen, daß bei niedriger Temperatur und Druck von 1 Atm. Natrolith stabiler ist, als Analcim. Aus den Versuchen ist zu schließen, daß Analcim leichter bei hoher Temperatur entsteht und daß es vielleicht nicht ausgeschlossen ist, daß er auch das letzte primäre Ausscheidungsprodukt eines wasserhaltigen Tiefenmagmas sein kann (vgl. p. 221). Von Wichtigkeit wäre auch der Einfluß der Lösungsgenossen auf die Bildung von Natrolith ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und Analcim ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), dieser ist betreffs des Umwandlungspunktes zu erörtern. Der Experimentalforschung bietet sich hier noch ein weites Feld; insbesondere sind zu erforschen das Mengenverhältnis in den Lösungen, welches nötig ist, um das eine oder andere Mineral zu erhalten, und die Temperaturgebiete, in welchem das eine oder das andere stabil ist. Die Frage, ob sich aus Aluminium-Natriumsilikatlösung Albit, Nephelin, Analcim oder Natrolith bildet, ist abhängig von Konzentration, Temperatur und Druck.

CH. und G. FRIEDEL² haben durch Zersetzung der Glimmer bei 500° mit Wasser und Kalihydrat, welche circa 2 % Natron enthielten, einen kalihaltigen Nephelin erhalten; mit Überschuß von kieselaurer Kali und Kalihydrat erhielten sie Orthoklas, dagegen Leucit, als zum Glimmer 0,7 seines Gewichts Kalihydrat mit der Hälfte seines Gewichts Kieselsäureanhydrid zugesetzt worden war. Bei Zusatz von Chlornatrium wurde statt Nephelin Sodalith erzeugt. Es zeigte sich, daß die verschiedenen Glimmer von jener Basis (Kali-, Natron-, Lithionhydrat) am meisten angegriffen wurden, welche sie nicht enthalten.

¹ Bulletin soc. min. XIII, 1890 u. XXIV, 1901.

E. BAUR wendet die Verhältnisse aber auch auf die Erstarrung eines sauren Quarz- und Feldspatmagmas an. Wenn die Erstarrung eine isotherme ist, so erhält man nach E. BAUR ein porphyrisches Gestein, Quarz in einer Grundmasse von Quarz und Feldspat; wenn aber das Wasser nicht entweichen kann, wie bei einem Tiefengestein, und angenommen würde, daß bei der Abkühlung zuerst das Feldspatfeld getroffen wurde, so würde sich die Zusammensetzung des Magmas entlang der Linie $T_1 T_2$ ändern, bis sie in einem Punkte D' (Fig. 60) die Grenzlinie des Quarzfeldes schneidet, dann erscheint Quarz und schließlich bleibt bei niedriger Temperatur eine aus Alkalialuminat und Kieselsäure bestehende Mutterlauge zurück; dieselbe würde immer basischer werden und es bliebe eine alkalische Mutterlauge zurück, deren Reste in den Geysern und vulkanischen Sprudelquellen vorhanden sein sollen. Es ist aber zweifelhaft, daß Quarzporphyr durch isotherme Einengung sich bildet. Fraglich ist, was mit den großen Mengen von Tonerde geschieht.

CH. FRIEDEL hatte aus gefällter Kieselsäure, Tonerde und Kali entsprechend der Leucitformel gemengt, Leucit erhalten, aber dabei viel mehr Wasser als E. BAUR angewandt, nämlich das zwanzigfache Gewicht, und ausserdem wahrscheinlich bei höherer Temperatur gearbeitet. Es ist noch nicht ganz aufgeklärt, warum bei der erwähnten Umwandlung des Glimmers einmal Leucit, einmal Orthoklas entsteht. Hierbei möchte ich auf die Entstehung von Leucit durch Impfen einer Orthoklasschmelze mit Leucit aufmerksam machen (vergl. p. 103), auch durch Umschmelzung von Orthoklasgesteinen kann Leucit entstehen. Kaliglimmer gibt bei Umschmelzung Leucit. Jedenfalls existieren noch unaufgeklärte Beziehungen zwischen beiden Silikaten; in der dissoziierten Orthoklasschmelzlösung existiert das Leucit-Molekül



andererseits haben wir



Bei dem Versuche E. BAURS bildete sich kein Kalinephelin wie bei jenem H. FRIEDEL, hier spaltete sich KAlSiO_4 in $\text{KAlO}_2 + \text{SiO}_2$; alle jene Reaktionen sind reversibel und abhängig von der Temperatur und dem Druck. Impfversuche wären hier von Interesse.

Ich vermute demnach, daß bei den Versuchen E. BAURS Spaltung des Leucit-Moleküls in Orthoklas-Molekül, in Kieselsäure und KAlO_2 stattgefunden hat, daher er keinen Leucit erhielt.

Das Existenzgebiet des Orthoklases wäre demnach bei 520° ein sehr breites, d. h. es kristallisiert auch aus sehr alkalireichen Lösungen immer noch der stabilere Orthoklas, während im Schmelzfluß ohne Wasser der Leucit der instabilere ist, demnach ist in Tiefengesteinen Orthoklas, in effusiven Gesteinen Leucit stabiler. Hoher Druck begünstigt die Bildung des ersteren, niedriger die des letzteren. Der Einfluß der Temperatur ist aber größer. Zu beachten ist, daß Orthoklas auch bei niedriger Temperatur stabil ist. Eigentliche Kalizeolithe kommen nicht vor. Näher zu studieren wären die Beziehungen zwischen Kaliglimmer und Orthoklas; erwähnt sei, daß Leucit bei niedriger Temperatur nicht stabil ist, da er leicht sich in Orthoklas umwandelt; daß bei niedriger Temperatur das Natronsilikat Analcim stabiler ist, als analoges K-Silikat, sahen wir früher.

Bei allen diesen Versuchen wurde aber (auch bei denen von CH. FRIEDEL und E. SARASIN) nicht — Schmelzfluß erreicht, denn die erhaltenen Produkte waren Niederschläge aus wässriger Lösung, sie können also nicht mit wirklichen trockenen Schmelzflüssen, bei denen die einzelnen Mineralbestandteile aufeinander lösend im Schmelzflusse wirken, völlig identifiziert werden. E. BAUR zieht die Analogie solcher Niederschläge mit Graniten und Porphyren daher zu weit, wenn auch in mancher Hinsicht eine gewisse Analogie nicht zu leugnen ist.

Sein letzter Schluß scheint mir indes ein sehr gewagter, wenn er den hohen Kieselsäuregehalt der Geyser auf eine basische Mutterlauge zurückführt und es wäre immerhin zu fragen, wo denn dabei das Kaliumaluminat, das im Überschusse vorhanden ist, hinkommt. Vorläufig werden wir die Details dieser Versuche nicht auf einen wirklichen Schmelzfluß anwenden können.

Bildung von Kalksilikaten. — Über gegenseitige Umwandlung von Anorthit und den Kalk-Zeolithen Chabasit, Skolezit, Heulandit, welche vielleicht zu ersterem in ähnlichem Bildungsverhältnisse stehen, wie Analcim und Natrolith zu Nephelin, Albit, wissen wir nur wenig; am stabilsten scheint der Chabasit zu sein, da er sich bei $150-200^{\circ}$ aus Anorthit bildet, in einem Falle hatte ich (l. c., pag. 127) auch neben jenem etwas Heulandit erhalten, als Überschuß von Kieselsäure vorhanden war. Anorthit bildet sich bei den erwähnten Versuchen von CH. und G. FRIEDEL aus Glimmer durch Einwirkung von Kalk und Chlorcalcium bei 500° . (Bull. soc. min. **13**, 1890, 233.)

Pegmatitbildung. — Von J. H. TEALL wird auf die eigentümliche Ähnlichkeit des Schriftgranits mit der Struktur einer eutektischen Mischung hingewiesen. Diese Mischung soll den Analysen zufolge die Zusammensetzung von $62,05\%$ Orthoklas und $37,95\%$ Quarz besitzen, während J. VOGT¹ $74,25\%$ Orthoklas und $25,75\%$ Quarz annimmt.

Es ist aber unmöglich, daß sich der Schriftgranit aus einer trockenen Schmelze beider Silikate bildet, da die Versuche zeigen, daß man dabei nur Glas erhält und auch die geologischen Verhältnisse keineswegs auf Schmelzfluß weisen; hier wie bei der ähnliche Struktur zeigenden Quarzporphyrgrundmasse ist trockener Schmelzfluß ausgeschlossen.

Dagegen scheint der Schriftgranit sich unter ähnlichen Bildungen abgesetzt zu haben, wie sie E. BAUR schildert und gelten vielleicht die von ihm abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten auch für diesen. Es werden sich solche Gesteine jedoch auch aus Schmelzfluß unter Mitwirkung von Wasser und Mineralisatoren bilden können, niemals aber aus trockenem Schmelzfluß. Die Porphyrgrundmasse könnte übrigens auch durch Einwirkung von Wasser und Mineralisatoren sekundär entstanden sein.

Umsetzung des Orthoklases in Kaolin. — Der Feldspat ist gegenüber den Atmosphärien und dem Wasserdampf unbeständig. Durch überhitzten Wasserdampf wird Orthoklas in Kaolin umgewandelt.² Doch wird dasselbe Resultat unter Mitwirkung von Kohlensäure erreicht; es bildet sich nebenbei kohlensaures Kali. Hierbei treten aber komplizierte, noch nicht genügend aufgeklärte Prozesse ein, indem die Tonerdesilikate Kali möglicherweise adsorbieren. Daß aber, wie E. BAUR annimmt, die Kaolinisierung nur durch überhitztes Wasser möglich sein soll, ist den geologischen Verhältnissen nach unwahrscheinlich. Neuere geologische Studien von A. DE LAUNAY⁴ und H. RÖSLER⁵ machen es im Gegenteil wahrscheinlich, daß zur Kaolinbildung die Mitwirkung von Fluoriden nötig ist, sie wird durch Pneumatolyse herbeigeführt.

Bildung von Zeolithen in der Natur. — Man nimmt gewöhnlich an, daß Zeolithe aus Feldspäten, Nephelin, Leucit, Augit auf sekundärem Wege durch Lösung bei genügend hoher Temperatur entstanden sind, was auch in sehr vielen Fällen zutreffend ist. Die Reaktionen sind reversibel, im Schmelzfluß bilden sich die Feldspäte zurück. Es fragt sich aber, ob Zeolithe nicht auch primär aus einem wasserhaltigen Schmelzmagma entstehen können. Dies wird aber nur in wenigen Fällen möglich sein, da viele Zeolithe bei hoher Temperatur nicht mehr stabil sind, es würde dann wahrscheinlich aus der Lösung von

¹ Die Silikatschmelzlösungen, Christiania 1903. — ² Vergl. E. WEINSCHENK, Grundz. d. Gesteinslehre 1902, p. 154. — ³ J. LEMBERG, Z. d. geol. Ges., **28**, 569; E. BAUR, Chemische Kosmographie 93. — ⁴ FUCHS und A. DE LAUNAY, Traité des gites minéraux, 1893. — ⁵ N. Jahrb. f. Min., Bl.-Bd. **15**, 1902, 231.

Zeolithen der bis 400° und darüber stabile Analcim entstehen, oder auch bei noch höherer Temperatur Nephelin und Albit. Auch die Kalkzeolithe haben verschiedene Stabilität, wahrscheinlich sind Apophyllit und Chabasit die stabileren bei höherer Temperatur. Es würde sich also nur um wenige Zeolithe handeln und für diese wäre also eine Bildungsweise bei höherer Temperatur als letzte primäre Bestandteile aus wasserhaltigen Magmen nicht ganz unmöglich. Es ist es auch für den Analcim bereits ausgesprochen worden. Hier ist nun auch daran zu erinnern, daß bereits R. BUNSEN die Möglichkeit der Verschmelzung in flüssigem Wasser mit dem Silikatmagma für die Bildung isländischer Zeolithe in Anspruch genommen hat. Bei der primären Bildung von Analcim müßte er nach dem früheren keine viel höhere Temperatur als 400° angenommen werden und es ist fraglich, ob dann auch bei Gegenwart von viel Wasser ein Schmelzfluß denkbar ist bei so niedriger Temperatur. Ich halte es für wahrscheinlicher, daß sich die Zeolithe nach Erstarrung des Magmas in Hohlräumen aus überhitzter wässriger Lösung, wie bei den Versuchen pag. 217, absetzen.

Das Wasser wäre, da durch das Silikat die kritische Temperatur erhöht wird, als flüssig anzunehmen. Man kann mit H. W. ROOZEBOOM² (welcher übrigens nach dem älteren Standpunkt die Zeolithe zu den Hydraten rechnet) annehmen, daß die Löslichkeit von Wasser in geschmolzenen Silikaten beim Überleiten von Dampf auch noch bei Drucken von 1 Atmosphäre oder weniger zulässig ist. Daß auch andere wasserhaltige Silikate bei höherer Temperatur sich aus Schmelzfluß bilden können, ist möglich.³ Hierbei käme nach H. W. ROOZEBOOM auch der Dampfdruck der erstarrenden und der noch nicht erstarrten Schmelze in Betracht.⁴

Vergleich zwischen wässriger Lösungen von Silikaten und Silikatschmelzen. — Man hat oft die Silikatschmelzen mit wässrigen verdünnten Lösungen parallelisiert und auf sie die Gesetze, welche für letztere gefunden wurden, angewandt; es ist daher von Wichtigkeit, zu ersehen, ob eine Analogie vorhanden ist. Wenn wir diejenigen Silikatschmelzen nehmen, welche durch unter Zuhilfenahme von Schmelzmitteln (Mineralisatoren) erzeugen, wenn z. B. grosse Mengen von Chloriden, Fluoriden, Boraten zu einer Silikat-Schmelze zusetzen, so spielen erstere die Rolle des Lösungsmittels, und es kann wohl kein wesentlicher Unterschied zwischen solchen Lösungen und wässrigen Lösungen gefunden werden. Die lösende Rolle des Wassers wird von dem im Überschuß vorhandenen Chlorid, Borat etc. eingenommen.

Genauere Untersuchungen stehen vorläufig zwar noch aus, doch dürften sich die Reaktionen zwischen den Silikaten in einer solchen Schmelzlösung analog jenen in wässrigen Lösungen sein, das Lösungsmittel verflüchtigt sich auch hier bei den natürlichen Prozessen, wie sich bei wässrigen Lösungen das Wasser verflüchtigt, und man kann hier isotherme Erstarrung annehmen.

Es werden daher die Lösungsgesetze hier anwendbar sein, und wir sahen daher, daß auch doppelte Umsetzungen von reziproken Salzpaaren vorkommen, welche nach den früher betrachteten Gesetzmäßigkeiten vor sich gehen. Bei trockenen Schmelzen haben wir in der Temperatur einen bedeutenden Unterschied zwischen beiden Arten von Schmelzen kennen gelernt; gewisse Mineralien können bei jener Temperatur nicht zur Kristallisation gelangen, sondern verbleiben glasig. Bei dem trockenen Schmelzfluß ist auch die Abkühlungsgeschwindigkeit eine viel größere, und schon aus dem Studium der Schlacken geht hervor, daß diese Geschwindigkeit eine Rolle spielt.

Mehr fraglich ist aber die Parallelisierung der trockenen Schmelzen, des reinen Silikatschmelzflusses mit wässrigen Lösungen, wie wir bereits früher

¹ Vgl. A. PELIKAN, Sitz.-Ber. Akad. Wien 111, I, 341, 1901. — ² Heterogene Gleichgewichte II, 357, 1904. Braunschweig, Fr. Vieweg. — ³ So gelang mir die Synthese des Epidots aus Schmelzfluß (N. J. f. Min. 1897, I, 1). Im allgemeinen dürften in der Natur solche Verhältnisse doch selten sein. — ⁴ Heterogene Gleichgewichte II, p. 358.

(pag. 119) sahen. Es fehlt hier das gemeinsame Lösungsmittel, das Wasser, und es lösen sich gegenseitig die Silikate selbst. Die Ausscheidung erfolgt nur bei Temperaturerniedrigung.

H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM nimmt in seinem neuesten Werke wie andere physikalische Chemiker an, daß auch die trockenen Schmelzen mit den wässrigen Lösungen zu identifizieren sind. Es scheinen aber doch Unterschiede zu bestehen. Wie wir gesehen haben, folgen nur die Silikatgläser dem F. RAOULTschen Gesetz, bei diesen erhalten wir auch eutektische Mischungen, aber auch hier sind die Schmelzpunktserniedrigungen gering und den Konzentrationen nicht proportional. Die trockenen Schmelzen stellen jedenfalls sehr konzentrierte Lösungen vor und von größtem Einfluß ist bei ihnen die Kristallisationsgeschwindigkeit und das Kristallisationsvermögen; während diese bei wässrigen Lösungen geringe Unterschiede zeigen, sind letztere für die Schmelzen sehr bedeutend, daher hängt die Ausscheidungsfolge nicht von der Konzentration allein, sondern vielfach von jenen Faktoren ab, auch sahen wir den großen Einfluß der Unterkühlung. Zur Aufklärung wären auch neue Bestimmungen von Schmelzwärmen reiner Silikate sehr nötig.

Eine große Analogie ist aber sicher vorhanden, die Gläser verhalten sich wie Lösungen und es sind daher die Lösungsgesetze für sie im allgemeinen anwendbar, man kann sie aber nur als konzentrierte Lösungen betrachten; theoretisch wäre die VAN'T HOFFsche Formel anwendbar, aber eine Reihe von Faktoren bringt Unregelmäßigkeiten hervor, die Kurven werden durch Bildung von isomorphen Mischungen, durch Spaltung und Aggregation von Verbindungen zu komplexen Molekülen beeinflusst.¹ Die eutektische Struktur tritt nur sehr selten bei eutektischen Mischungen auf und gerade Gesteine, wie Aplit, Pegmatit oder die Quarzporphyrgrundmasse, die in ihrer Struktur an eutektische Mischungen erinnern, sind aus stark wasserhaltigen Lösungen entstanden; daß sie die Eutektstruktur zeigen, dürfte dem Umstande zuzuschreiben sein, daß beide Komponenten, Quarz und Feldspat, sich gleichzeitig bildeten. J. L. VOGT hat in seinen »Silikat-schmelzlösungen II« Gleichungen zur Berechnung der eutektischen Mischungen gegeben, unter Anwendung der VAN'T HOFFschen Formel (vergl. pag. 19 und 137). Ich habe einige dieser Mischungen unter dem Mikroskop kristallisieren lassen und keine gleichzeitige Kristallisation erhalten, ebenso ergaben unveröffentlichte Versuche von M. VUČNIK meistens keine Bestätigung solcher Berechnungen. Nur in zwei Fällen, darunter Olivin-Magnetit, ergab sich eine gewisse Übereinstimmung bezüglich der Konzentration resp. der Zusammensetzung der eutektischen Mischung, nicht aber bezüglich des Wertes von Δ (pag. 137), der ungefähr $\frac{1}{3}$ so groß ausfällt, als die Berechnung ergäbe. Demnach würde der Punkt E (Fig. 42, pag. 131) auch in diesem Ausnahmefalle nur bezüglich der Konzentration (x) übereinstimmen, die Kurven $S_A E$ und $S_B E$ würden also in einem Punkte E endigen, der höher gelegen wäre, als der berechnete Punkt; in den anderen Fällen ergab sich aber keine Übereinstimmung.

Bildung von Tonerdehydraten.

Interessant ist auch die Bildungsweise der Tonerde und ihrer Hydrate bei verschiedenen Temperaturen. Hydrargillit $\text{Al}(\text{OH})_3$ bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur wahrscheinlich unter 100° . A. SÉNARMONT erhielt Diaspor $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bis 260° , G. FRIEDEL² unter 400° , zwischen 400 bis 450° erhielt derselbe Forscher diesen und Korund Al_2O_3 , über 450° — 550° nur letzteren. In dessen sind diese Temperaturen nur die angewandten Maximaltemperaturen, aber nicht die Umwandlungstemperaturen, denn W. BRUHNS³ erhielt bei Gegenwar

¹ Siehe auch R. KREMAN, Sitz.-Ber. Wien. Akad. 113, 209, 1904. — ² Bull. soc. min 14, 1891, 7. — ³ N. J. f. Min. 1889, II, 62.

er Spur von Fluorammonium schon bei 300° Korund und ich¹ erhielt solchen durch Einwirkung von Soda auf Chloraluminium bei $250-300^{\circ}$. Diaspor dürfte bei niedriger Temperatur bilden. Hier sind also noch quantitative Versuche nötig, bei welchen auch der Druck zu bestimmen wäre. Auch die Arbeiten² über kolloidales Aluminiumhydroxyd sind hierbei zu beachten.

Bildung der Eisenerze.

Auf die verschiedenen Eisenoxide und Eisenoxydhydrate lassen sich die Regeln der physikalischen Chemie anwenden, doch sind neue Versuche notwendig, um die Umwandlungstemperaturen und den Einfluß des Druckes zu bestimmen. Der Eisenoxiz Fe_2O_3 scheint sich nur bei höherer Temperatur zu bilden, doch dürfte bereits 100° die Möglichkeit seiner Existenz vorliegen, wenigstens bei bestimmten Druck.

So erhielt A. SÉNARMONT allerdings wasserfreies Eisenoxyd bei $160-180^{\circ}$ durch Fällung von Eisenchlorid mit kohlensaurem Kalk oder kohlensaurem Ammonium, die Substanz war nicht deutlich kristallinisch, wogegen W. BRUHNS³ bei Zugabe von Fluorammonium Kristalle erhielt, wobei aber die Temperatur 300° betrug. Bei einem Versuche von mir bildete sich Eisenglanz wahrscheinlich wenig über 100° durch Umkristallisieren; bei 250° erhielt ich ihn öfters als Nebenprodukt.⁴ Goethit erhielt ich bei Erhitzen von kohlensaurem Kalk und Eisenchlorid zwischen $90-96^{\circ}$, Eisenglanz hatte sich nicht gebildet, der erhöhte Druck unterstützt die Hydratation, weil sie unter Volumverkleinerung vor sich geht, er übt daher auf den Umwandlungspunkt Einfluß haben.

Versuche über die Bildung von Eisenoxydhydraten bei hohem Druck hat H. RUFF⁵ angestellt; bei 42° erhielt er ein Halbhydrat $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, Hydroxematit, bei einem Druck von 5000 Atmosphären. In der Natur dürfte aber gerade bei der Bildung der Eisenoxydhydrate hoher Druck nicht mitgewirkt haben, wohl dürfte sich bei niedriger Temperatur und normalem Atmosphärendruck das Hämatit, der Limonit, bilden.

Bei der Bildung der Eisensteine und wohl auch der Tonerdehydrate, ist außerdem noch, wie W. SPRING und M. LUCION gezeigt haben, ähnlich wie bei der Umwandlung von Gips in Anhydrit noch die wasserentziehende Eigenschaft der Salzlösungen in Berücksichtigung zu ziehen, welche ebenso wie Temperaturerhöhung wirken kann, indem auch bei niedriger Temperatur die Abdecksung als wasserärmeres Oxyd bewirkt werden kann.⁶

Bildung der Natronkarbonate.

Das Ursprungsmaterial des natürlichen Natronkarbonats ist zum größeren Teil unter den Natronsilikaten zu suchen, welche durch Verwitterung fließender Gewässer entstehen, andererseits dürfte Chlornatrium (zum Teil wohl als vulkanische Exhalation) dazu Anlaß geben. Wir hätten daher Natronkarbonat als direktes Zersetzungsprodukt und solches, welches aus Chlornatrium oder aus Natriumsulfat entsteht.

Schon allein durch Kohlensäure kann Chlornatrium in Natronkarbonat umgewandelt werden, wie H. SCHULZE zeigte.⁷ Auch eine andere Reaktion ist denkbar, nämlich die Reduktion des Natriumsulfates zu Schwefelnatrium durch organische Substanz und Einwirkung von CO_2 auf dieses.⁸

Die in der Natur vorkommenden Natronkarbonate sind: Trona $\text{H}_2\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Thermonatrit $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und Soda $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; dann Natronlössit $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Die Natriumkarbonate finden sich sowohl als Absätze von Natronseen als

¹ C. DOELTER, Chem. Min. 154. — ² J. M. VAN BEMMELEN, Recueil d. Travaux chim. Pays-Bas, 7, 75 (1888); H. W. FISCHER, Z. f. anorg. Chem. 40, 46 (1904); W. HERZ, Ebenda, 456 (1902); A. LOTTERMOSER, Anorg. Colloide, AHRENS, Sammlung chem. Vorträge, VI, 5—6, Stuttgart 1901. — ³ W. BRUHNS l. c., p. 62. — ⁴ Chem. Min., p. 156 — ⁵ Berl. chem. Ber. 3428, 1902. — ⁶ Z. f. anorg. Chemie, 2, 1892, 195. — ⁷ PFLÜGERS Archiv f. Physiol., 1882, 454. — ⁸ R. BRAUNS chem. Min., 350.

in Wüstengegenden. In den Natronseen kommt am häufigsten Chlornatrium vor dann folgt der Menge nach kohlensaures und schwefelsaures Natron; Chlornatrium ist zumeist in größeren Mengen vorhanden als Natronkarbonat, doch kann auch das Gegenteil vorkommen. Auch die Menge des Sulfats kann die des Karbonats übersteigen; der Gehalt an anderen Salzen ist dagegen sehr klein, namentlich an Magnesium- und Calciumkarbonat, nur wenn die Seen sehr salzarm sind, steigt der Gehalt an letzteren.

Einer der reichsten Sodaseen ist der Owen's Lake in Inyo Co. Californie (nach T. M. CHATARD¹). Über die Bildungsweise dieser Salze liegen Arbeiten von E. HILGARD, S. TANATAR und H. VATER, sowie ältere qualitative von STERN HUNT² und G. BISCHOF vor.³

E. HILGARD⁴ beschäftigt sich speziell mit der Entstehung der in ariden Gegenden Arabiens, Egyptens, der Sahara, der Wüste Gobi, Nevada und Utah auswitternden Karbonate und hat auch zwei Proben aus dem Tal von San Joaquin analysiert. Seiner Ansicht nach ist zur Umwandlung von Natriumsulfat oder Chlornatrium in Na-Karbonat die Gegenwart von Calciumkarbonat unerlässlich. Aus Glaubersalz und Calciumkarbonat entsteht Gips und doppeltkohlensaures Natron, je verdünnter die Lösung, je vollständiger ist die Reaktion. Zur Umwandlung jener Salze ist überschüssige Kohlensäure notwendig, welche zumeist vulkanischen Ursprungs sein dürfte, zur experimentellen Behandlung wurden Alkalisulfatlösungen von fortschreitender Konzentration der Einwirkung von feinem gemahlenen CaCO_3 im Kohlensäurestrom ausgesetzt. Die Lösung wurde dann unter Luftabschluß filtriert und mit dem gleichen Volum hochgradigen Alkohols vermischt, wodurch der Gips nebst dem CaCO_3 ausgefällt wurde.

Auch in einer weiteren Arbeit weist E. HILGARD⁵ darauf hin, daß bei höheren Konzentrationen der Lösungen während der Einleitung von Kohlensäure in die Alkalisulfatlösung sich Gips bildet. Bis 1 g Kaliumsulfat und 0,75 g Natriumsulfat im Liter wandeln sich in Gegenwart von überschüssigem Calciumkarbonat vollkommen in Alkalibikarbonat um und es entstehen 1,173 g $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bez. 0,889 g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Eine Vermehrung der Sulfate über 4 g hat jedoch nur geringe Vermehrung der Alkalibikarbonate zur Folge.

S. TANATAR⁶ vertritt die Annahme, daß Soda bei der Einwirkung des Natriumsulfats auf doppeltkohlensaures Natron entsteht; er untersuchte die Einwirkung des Natriumsulfats bei einer Konzentration von 4 g und 20 g per Liter.

Tabelle über einige Versuchsergebnisse von E. HILGARD u. S. TANATAR (nach H. VATER).

Die Zahlen bedeuten Gramm und beziehen sich auf 1 Liter Lösung.

Menge des an- gewen- deten Sulfats	Bei Anwendung von Kalium- sulfat		Bei Anwendung von Natriumsulfat			
	entsteht $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in der kohlen- säuregesättig- ten Lösung	bleibt K_2CO_3 beim Ver- dampfen der filtrierten Lösung	entsteht $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in der kohlen- säure- gesättigten Lösung		bleibt Na_2CO_3 in der gekochten filtrierten Lösung	
	nach E. HILGARD	nach E. HILGARD	nach E. HILGARD	nach S. TANATAR	nach E. HILGARD	nach S. TANATAR
4	2,367	0,17	2,024	1,243	0,16	0,021
10	2,52	0,18	2,12	1,596	0,17	0,292
20	—	—	—	2,778	—	0,991

¹ R. BRAUNS, ebd., 335. — ² Americ. Jour., 28, 1859. — ³ Chemische Geologie, 1864, 112. — ⁴ Berl. Ber., 25, 3624, 1892. — ⁵ Americ. Journal of. sc. 1896, 152, 100. — ⁶ Berl. Ber. 29, 1896, 434.

S. TANATAR schließt aus seinen Versuchen, »daß Soda in der Natur beim Ammentreffen von Kohlensäure, Kalk- und Natriumsulfat immer entstehen kann, die Zersetzung der gebildeten Soda durch die entgegengesetzte Reaktion dadurch verhindert wird, daß Gips aus der Lösung auskristallisiert, Soda aber rasch gewaschen wird oder in einigen Gegenden auf die Oberfläche effloresziert«.

Die Resultate E. HILGARDS und S. TANATARS werden von H. VATER¹ durchbestritten. Bei seinen Versuchen ist Gips aus der Lösung nicht ausgeschieden. Es bildet sich ein Doppelsalz $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$.

H. VATER hat die Möglichkeit, daß sich Gips ausscheidet, genauer studiert, nämlich jene Menge von Alkalisulfat bestimmt, welche nicht überschritten werden darf, ohne daß bei ihrer Auflösung in gesättigter Calciumbikarbonatlösung sich Gips ausscheidet. Er berechnet für den von ihm versuchten Fall, daß die Menge gelösten Calciumbikarbonats 0,01 Gramm-Molekulargewicht und somit die Menge der Calciumionen ebensoviele Gramm-Atomgewichte beträgt, 0,023 als die Anzahl der Gramm-Ionengewichte von SO_4 ; diesen entsprechen 4,01 g K_2SO_4 + 3,27 g Na_2SO_4 . Bei seinen Lösungsversuchen ist aber keine Ausscheidung von Gips aus der Lösung erfolgt. Außer auf die Möglichkeit der Gipsbildung muß noch bei der Auflösung von Alkalisulfaten in Calciumbikarbonatlösungen auf die Bildung von Doppelsalzen zu achten, bei Gegenwart von K_2SO_4 kommt das Doppelsalz $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ in Frage, vielleicht auch ein Natriumcalciumsulfat.

Das Verhalten des genannten Doppelsalzes zu Wasser und zu Kaliumsulfatlösungen ist von A. DITTE² untersucht worden, welcher das Doppelsalz sowohl durch Eintragung von Gips in gesättigte Kaliumsulfatlösung als auch umgekehrt stellt. Das Doppelsalz kann sich nach A. DITTE nur in solchem Wasser bilden, welches bei 15° C. wenigstens ca. 25 g Kaliumsulfat im Liter gelöst enthält. In der noch mit dem Doppelsalze gesättigten Lösung findet sich weniger Calciumsulfat vor, als in reinem Wasser. H. VATER erhielt das Doppelsalz bei 0,225 Gramm-Molekulargewicht Kaliumsulfat. Bei Auflösung von Natriumsulfat entstand kein Niederschlag.

Die Erscheinungen bei der Verdunstung von alkalisulfathaltigen Calciumbikarbonatlösungen wurden von H. VATER näher untersucht, indem er Calciumbikarbonatlösungen mit 0,00005—0,5 Gramm-Molekulargewicht Kaliumsulfat und Calciumbikarbonatlösungen nur mit 0,00005—1 Gramm-Molekulargewicht Natriumsulfat bei 15—20° C. verdunsten ließ.

Das Ergebnis seiner Kristallisationsversuche war folgendes: Calciumbikarbonatlösungen mit einem Gehalt an Kaliumsulfat unter ca. 0,2 Gramm-Molekulargewicht pro Liter scheiden beim Verdunsten das Ca als Karbonat ab.

Lösungen mit höherem Gehalt scheiden jenes Element anfangs als Kaliumcalciumsulfat, dann ebenfalls als Calciumkarbonat ab. In natriumsulfathaltigen Calciumbikarbonatlösungen entsteht beim Verdunsten als feste Phase ausschließlich Calciumkarbonat. Bei der Einwirkung von Alkalisulfatlösungen auf festes Calciumkarbonat und Kohlensäure im Überschuß entsteht, so lange der Gehalt an Alkalisulfat sehr gering ist, keine Gipsausscheidung und ist ebenfalls die völlige Umbildung des gelösten Calciumsulfats zu erwarten. Wenn außer Calciumkarbonat und Kohlensäure im Überschuß noch größere Mengen von Alkalisulfat angewendet werden, tritt Gipsbildung ein. Wenn jedoch infolge Verlustes der Kohlensäure Calciumkarbonat umkristallisiert, hat der Gips wieder die Tendenz sich zu lösen und wird von dem Alkalikarbonat in Calciumkarbonat verwandelt; es findet also keine Neubildung der Kohlensäure statt.

S. TANATARS Angabe, daß, wenn Calciumkarbonat und Kohlensäure im Überschuß zugegen sind und auch größere Mengen von Alkalisulfat (4 g im Liter) angewandt werden, Gipsabscheidung eintritt, wurde von H. VATER bestätigt.

¹ Z. f. Krist. 30, 1899, 373. — ² C. R. 1874, 79, 1254.
DOELTER, Physik.-chem. Mineralogie.

E. HILGARD¹ und S. TANATAR lassen bei dem Vorgang in der Natur die Karbonatlösungen an der Atmosphäre verdunsten, nach H. VATER bilden sich dann aus Alkalikarbonat und Calciumsulfat die ursprünglichen Salze, Calciumkarbonat und Alkalisulfat, wieder zurück, falls vorher keine Trennung der ursprünglichen Salze erfolgte.

Eine solche Trennung tritt aber nach S. TANATAR dann ein, wenn so starke Alkalisulfatlösungen einwirken (10 g Na_2SO_4 im Liter), daß Gipsabscheidung erfolgt und dann die Lösungen wegsickern oder zur Bildung von Effloreszenzen emporsteigen. Hier spielen auch Bodenbakterien eine Rolle. Jene Konzentrationsgrenze von 10 Gramm ist nach S. TANATAR die, bei der Bodenbakterien noch leben können; ist das nicht mehr der Fall, so würde die Humusbildung und damit die Entwicklung der Kohlensäure aufhören.

Durch weitere Experimente müsste nach H. VATER ermittelt werden, wie in Boden Lösungen, die durch Einwirkung von verdünnten Alkalisulfatlösungen entstanden sind, eine derartige Spaltung erfahren, daß in einem Teil der Alkalikarbonatgehalt den Calciumsulfatgehalt übersteigt und sich bei vollständiger Verdunstung Alkalikarbonat ausscheidet.

E. HILGARD hat den Ausführungen H. VATERs zufolge die Notwendigkeit der Trennung des Alkalikarbonats vom Calciumsulfate übersehen; er hält die Einwirkung von beliebig verdünnten Alkalisulfatlösungen ohne weitere Bedingungen für die Bildung von Alkalikarbonat für genügend. Weder E. HILGARD noch S. TANATAR haben nach ihm die Unterschiede zwischen experimenteller und natürlicher Bildung erörtert. Bei der Bildung in der Natur ist noch eine andere Möglichkeit der Trennung für beide Salze als durch die Ausfällung von Gips möglich.

Unter dem Einflusse der Trockenheit an der Oberfläche des Bodens steigt infolge der Kapillarität derselben das Wasser aus den tieferen Schichten zur Oberfläche, um dort zu verdunsten; das Wasser eilt beim Emporsteigen den gelösten Stoffen voran, wobei die Steighöhe der letzteren für verschiedene Stoffe verschieden ist.²

Aus allen diesen vielfach widersprechenden und unklaren Angaben geht hervor, daß die Frage nicht gelöst ist. Sie kann auch nur durch systematische physikalisch-chemische Untersuchungen nach dem Vorbilde der Studien von J. H. VAN'T HOFF und W. MEYERHOFFER über die ozeanischen Salzablagerungen gelöst werden, in denen bereits auch die Entstehungs- und Existenzbedingungen von Gips, Anhydrit, Syngenit und Gläuberit zum Teil festgestellt worden sind. Für die Frage, ob CaSO_4 oder CaCO_3 bei Einwirkung von CO_2 ausfällt, kommen die Arbeiten von A. FINDLAY und G. BODLÄNDER, für die Frage nach der Bildung von Alkalikarbonaten die Arbeiten von F. AUERBACH, P. FEDOTIEFF u. a. in Betracht.⁴

Eisensulfate.

R. SCHARIZER,⁵ welcher die Genesis der natürlichen Eisensulfate verfolgte, hat namentlich die Reaktion zwischen Eisenoxydhydrat und neutralem Ferrisulfat studiert. Sowohl $\text{Fe}(\text{OH})_3$ als auch Niederschläge von basischem Ferrisulfat werden von Lösungen des normalen Ferrisulfates aufgenommen; während sich aber der Lösungsprozeß bei basischen Ferrisulfaten ohne Zwischenreaktion vollzieht, muß $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zuerst unter Mitwirkung eines normalen Ferrisulfates in Fe_2SO_4 umgewandelt werden. Die Menge des aufgelösten Ferrisulfates ist bei gleichbleibender Temperatur eine Funktion der Konzentration. Tritt $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in die Reaktion,

¹ Die zur Umsetzung nötige Kohlensäure leitet E. HILGARD von der Zersetzung organischer Reste ab. — ² Vergl. F. GOPPELSROEDER, Capillaranalyse 1901. — ³ Z. f. Kristall. 30, 1899, 373. — ⁴ A. FINDLAY, Zeitschr. f. physikal. Chem. 34, 409 (1900); G. BODLÄNDER, ebenda 35, 23 (1900); F. AUERBACH, Zeitschr. f. Elektrochem. X, 161 (1904). — P. FEDOTIEFF, Z. f. physikal. Chem. 49, 162 (1904). — ⁵ Zeitschrift für Kristallographie 30, 1899, 209; dann 32, 35, 1902, 345, 37, 1903, 529.

ist der Wert des Molekularquotienten $\frac{\text{SO}_4}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ der Lösung abhängig vom Verhältnis $\text{Fe}_L : \text{Fe}_F$ [Fe_L = Gesamteisen in der Lösung, Fe_F = Eisengehalt des $\text{Fe}(\text{OH})_3$] und wird um so kleiner, je größer die Menge Fe_F im Gegensatz zu Fe_L wird. In der Zersetzung einer oxydierten Eisenvitriollösung, wie auch von $\text{Fe}_2\text{S}_3\text{O}_{12}$, verläuft die Zeit, welche vom Beginne der Zersetzung bis zur Herstellung des Gleichgewichts verläuft, bei ersteren Lösungen um so größer, bei Lösungen von Ferrisulfat dagegen um so kürzer, je verdünnter die Lösungen sind. Die Existenz der basischen Sulfate hängt nach R. SCHARIZER nicht nur von der Konzentration, sondern auch von der Temperatur ab. Bei Auflösen des Römerits $\text{FeFe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ tritt eine Zerlegung in seine Komponenten Ferro- und Ferrisulfat auf; beim Eintrocknen scheiden sich zuerst Eisenvitriolkristalle ab und das Ferrisulfat wird zu einem anfangs gelben Brei, der unter Beibehaltung seiner Form in einer anscheinend amorphen Masse erstarrt. Wenn man dagegen Römeritpulver mit sehr wenig Wasser zu einem steifen Brei anrührt, so erhält man Kristalle. Römerit kann sich nicht durch Eintrocknen in der Natur bilden. Die Synthese führt zu dem Resultat, daß, wenn man zu Eisenvitriollösung Schwefelsäure bis zum Verhältnis $3:4 = \text{Fe}:\text{SO}_3$ setzt, zuerst Eisenvitriol kristallisiert und dann beim Eintrocknen Ferrisulfat $(\text{HO})_6\text{Fe}_2\text{S}_4\text{O}_{12} + 6\text{H}_2\text{O}$. Nach langem Stehen bilden sich Wäzchen, die aus unreinem Römerit bestehen. Die Bildung des Römerits ist abhängig von der Feuchtigkeit der Luft, im Sommer beginnt sie, bald nachdem die Substanzen gemischt wurden. Hier wären nach dem Vorbilde der Arbeiten J. H. VAN'T HOFF's Tensions- und Löslichkeitsbestimmungen nöthig gewesen, um die Umwandlungen kennen zu lernen. Im allgemeinen hängen ja die Hydratbildungen von der Dampftension und die Eintrocknungsverhältnisse von den Gleichgewichtsbeziehungen mit den Lösungen ab.²

Über künstliche Kryolithe,

welche durch Zusammenbringen von wässerigen Lösungen von AlF_3 mit NaF und F erzeugt wurden, siehe E. BAUD.³ Wichtig ist dabei, daß die Bildungswärme gemessen wurde, fraglich ist, ob der Kryolith kristallisiert war. Für die Bildungs- und die Lösungswärme der festen Verbindung aus den festen Einzelsalzen hat man:



Entstehung der Steinsalzlager.

Durch Verdunstung des Meerwassers entstehen Steinsalz und andere Salze. Das Meerwasser enthält bekanntlich Chloride, Sulfate des Na, K, Ca, Mg, außerdem auch Eisenoxyd und Bromide; im ganzen an festen Bestandteilen 37 · 65 in 1000 Teilen nach B. USIGLIO. Über den Ursprung des Chlornatriums sind nun die Ansichten verschieden, ich halte es für wahrscheinlich, daß das Chlor vulkanischer Herkunft ist und aus den großen Massen von Salzsäure stammt, die die Vulkane auswerfen, auch die übrigen Bestandteile der Meersalze stammen wahrscheinlich aus vulkanischen Gesteinen. Das vollständige Bild einer ozeanischen Steinsalzlagerstätte ist die Staßfurter Mulde. Nach B. USIGLIO⁴ scheiden sich bei Verdunstung aus Meerwasser zuerst die geringen Mengen Eisenoxyd und Kaliumcarbonat aus, dann bei bedeutender Einengung Kalksulfat und erst, wenn noch $\frac{1}{10}$ des ursprünglichen Volums vorhanden ist, Chlornatrium. Daher ist das unmittelbar über Kalk Liegende, die Unterlage im Steinsalzlager stets Anhydrit oder Gips.⁵

¹ Nach G. TSCHERMAK enthält Römerit jedoch nur 12 Mol. Wasser. — ² Vergl. auch die früheren Studien von G. M. RUTTEN, mitgeteilt durch J. M. VAN BEMMELEN, Zeitschr. f. anorg. Chem. **30**, 342 (1902), sowie C. HOITSEMA, Zeitschr. f. physik. Chem. **17**, 651 (1895). — **C. R.** **135**, 1337 (1902). — ⁴ B. USIGLIO, Annales chim. et. phys. **24**, 189 (1849). — ⁵ J. ROTH, Chemische Geologie I, 550.

Enthielt das Meerwasser Ton suspendiert, so bildet sich Salzton. Über dem Steinsalz finden sich die »Abraumsalze«, die aber nicht überall erhalten sind, resp. sich nicht überall bilden konnten. Über die geologischen Ursachen der Bildung eines Steinsalzlagers herrscht Uneinigkeit, man kann im allgemeinen sagen, daß Steinsalz auf zweierlei Arten, durch Bildung aus Salzseen oder aus dem Meerwasser entstehen kann. Salzseen können wieder entweder aus Meerwasser stammen, wie der Eltonsee, oder aber wie das tote Meer aus Mineralquellen und Flüssen gespeist werden; solche hängen unbedingt mit dem Wüstenklima zusammen. Letztere Seen zeigen im Verhältnis zu den Seen, die aus dem Meerwasser ihren Ursprung haben, oder zu dem Meerwasser selbst, wenig Sulfate, aber viel Chloride; insbesondere sind sie reich an Magnesiumchlorid, welches gegenüber dem Natriumchlorid stark vorherrscht. Solche Seen kommen aber für die Steinsalzlösung weniger in Betracht. Auch zur Bildung eines Sees wie der Eltonsee wäre nach J. WALTHER¹ Wüstenklima erforderlich, aber andere Geologen nehmen mit G. BISCHOF an,² daß ein Salzlager entsteht, wenn ein Teil des Meeres durch eine Barre teilweise abgeschnitten wird, was J. WALTHER bestreitet. Zwischen der Zusammensetzung des Wassers eines Sees wie der Eltonsee und dem Ozeanwasser, wie auch zwischen der des letzteren und jener in den Buchten des Kaspischen Meeres bestehen oft tatsächliche Unterschiede. Im Eltonsee ist weit mehr Magnesiumchlorid als Chlornatrium vorhanden, dieser enthält so viel Magnesiumsalze, daß er mehr als Bittersee bezeichnet werden könnte. Der Vergleich des Wassers des Kaspischen Sees mit dem seiner Buchten ergibt, daß das Wasser z. B. der Karabugasbucht reicher an MgCl_2 ist als an NaCl und es enthält wenig Schwefelsäure, das Steinsalz hat sich in den Buchten bereits ausgeschieden, während der Vergleich des Ozeanwassers mit dem des Kaspischen Meeres ergibt, daß jenes reicher an NaCl ist und ärmer an Magnesiumsulfat. In jenen Fällen hat also das Ozeanwasser bereits einen Teil seiner Bestandteile abgesetzt.

Die Mineralien der Salzlagerstätten.

Es wird für das folgende von Interesse sein, die Mineralien zusammenzustellen, welche ein vollständiges Salzlager, wie das Staßfurter, zusammensetzen.

Chloride: Steinsalz NaCl , Sylvin KCl , Carnallit $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Bischofit $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Tachhydrit $2\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. (Akzessorisch tritt auch Salmiak auf.)

Sulfate: Glaserit $(\text{K}, \text{Na})^2\text{SO}_4$, Thenardit Na_2SO_4 , Glaubersalz $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Kieserit $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Polyhalit $\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Kainit $\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Reichardt $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Löweit $\text{Na}_4\text{Mg}_2 \cdot (\text{SO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Astrachanit (Astrakanit, Blödit) $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Schönit (Pikromerit) $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Leonit $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Langbeinit $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$, Krugit $\text{Ca}_4\text{K}_2(\text{SO}_4)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, hexagonales Halbhydrat $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$,³ Anhydrit CaSO_4 , Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Vanthoffit $\text{Na}_6\text{Mg} \cdot (\text{SO}_4)_4$. Hierzu käme noch der Glauberit $\text{CaNa}(\text{SO}_4)_2$ und Syngenit (Kaluszit) $\text{CaK}_2(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$. Zu erwähnen wäre auch das Chlorid Douglasit $2\text{KCl}, \text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, welches deshalb von Interesse ist, weil es auch nach J. PRECHT das Material zu dem vom Carnallit eingeschlossenen Eisenglimmer geliefert hat. In der Carnallitregion werden noch genannt die Borate: Boracit $(\text{Mg}_3\text{B}_8\text{O}_{15})_2\text{MgCl}_2$, Pinnoit $\text{MgB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Ascharit $(\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_5)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Heintzit, Hintzeit, Kaliborit $\text{KMg}_2\text{B}_9\text{O}_{16} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Sulfoborit $(\text{MgSO}_4)_2 \cdot (\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5)_1 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Mit Ausnahme des Boracit sind dies äußerst seltene Mineralien.

Nach C. DIEULAFAIT enthalten die ersten Niederschläge von Kalkkarbonat und Gips Strontian (C. R. **84**, 1303, 1899); auch F. BISCHOF konstatierte im

¹ J. WALTHER, Centralblatt für Mineralogie 1903, 211. — ² C. OCHSENIUS, Die Bildung der Steinsalzlager. Halle 1877. — Centralbl. f. Min. 1903, 416. — ³ Dieses kommt in Staßfurt nicht vor.

Anhydrit Strontian (Z. d. d. geol. Gesell. **17**, 430, 186). Siehe Lit. auch bei ROTH (Allg. chem. Geolog. I, 550). Nach A. DE SCHULTEN bildet sich Kainit durch Eindampfen und Abkühlung einer Lösung von 500 g Magnesiumchlorid, 100 g Kalisulfat und 50 g Bittersalz (C. R. **III**, 428, 1890). (Über Synthese von Polyhalit siehe E. E. BASCH, Sitz.-Ber. Berl. Akad. 1900, 1084.)

Entstehung der ozeanischen Salzlagerstätten. — Eine der wichtigsten Anwendungen der physikalischen Chemie ist die Erklärung der Entstehung der Mineralien der Staßfurter Salzregion durch J. H. VAN'T HOFF, W. MEYERHOFFER und ihre Mitarbeiter.¹ Eine eingehende Schilderung der Bildungsweise der Salzmineralien ist jedoch hier nicht beabsichtigt, da in diesem Handbuche aus der Feder W. MEYERHOFFERS eine detaillierte Darstellung des Gegenstandes erfolgt; weil aber die hier angewandte Methode Vorbildlich für ähnliche Arbeiten ist, so wird es doch notwendig sein, auch hier die Methode J. H. VAN'T HOFFS wenigstens kurz zu behandeln.

Die Staßfurter Salzregion resp. deren schichtweise Ablagerungen werden von unten nach oben in vier Regionen untergebracht, in die Anhydrit-, Polyhalit-, Kieserit- und Carnallit-Region. Die Mächtigkeit jener vier Regionen beträgt je 200, 63, 56 und 30 Meter. Diese Mineralien sowie Steinsalz werden als das Produkt der direkten Einengung einer dem Meerwasser ähnlichen Salzlösung betrachtet und als primäre bezeichnet, im Gegensatz zu den sekundär entstandenen Chloriden Sylvin, KCl (aus Carnallit entstanden) und Kainit (aus Carnallit und Kieserit gebildet.)

Die ersten Versuche waren von B. USIGLIO² durch Einengung von Meerwasser angestellt worden, wobei aber die Temperatur nicht konstant erhalten wurde. B. USIGLIO erhielt neben Chlornatrium zuerst Gips, dann die Sulfate Bittersalz, Schönit, ferner die Chloride Carnallit und Bischofit; ein Teil der Salzmineralien entging ihm also.

Statt der Kristallisationsversuche schlägt J. H. VAN'T HOFF³ einen anderen Weg ein, indem er die Löslichkeit aller vorkommenden Verbindungen sowohl jeder für sich als auch paarweise und ferner auch zu dritt und zu viert systematisch erforscht. Kristallisationsversuche ergeben hier nicht alle in der Natur vorkommenden Mineralien; die beobachtete Reihenfolge war

1. NaCl,
2. NaCl + MgSO₄ · 7 H₂O,
3. NaCl + MgSO₄ · 6 H₂O,
4. NaCl + MgSO₄ · 6 H₂O + KCl,
5. NaCl + MgSO₄ · 5 H₂O + KCl,
6. NaCl + MgSO₄ · 4 H₂O + Carnallit,
7. NaCl + MgSO₄ · 4 H₂O + Carnallit + MgCl₂ · 6 H₂O.

Wenn daher ein Meerwasser von der heutigen Zusammensetzung bei 25° eintrocknet, bilden sich neben Steinsalz der Reichhardt, Kainit, Kieserit, Carnallit, Bischofit. Bei den Laboratoriumsversuchen bleiben Kainit und Kieserit aus, die Lösungen bleiben an diesen Körpern beständig übersättigt. Man muß übrigens bei den Versuchen dafür Sorge tragen, daß nach Überschreitung einer Grenze die ausgeschiedenen Salze von der Mutterlauge wieder abgeschöpft werden, da sie sonst wieder in Lösung gehen; in der Natur wird dies auf andere Weise besorgt, durch Überkrustung der Bodenkörper, wodurch sie der Lösung entzogen werden. J. H. VAN'T HOFF und W. MEYERHOFFER⁴ haben nun die

¹ Berl. Akad. Berichte 1897 bis 1905. — ² Annales de chimie et de phys. 1849, **27**, p. 172, 189. — ³ Ich verweise auf die Arbeit von J. H. VAN'T HOFF, Acht Vorträge über physik. Chem. Braunschweig, bei Fr. Vieweg u. Sohn, 1902. — ⁴ J. H. VAN'T HOFF und W. MEYERHOFFER, Sitz.-Ber. Berl. Akad. 1899, I, 372.

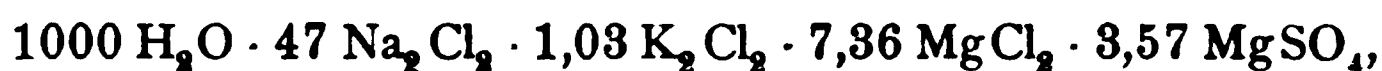
Zusammensetzung des Meerwassers studiert und berechnen für die Salze aus den vorhandenen Analysen desselben die Mengen:



Sie haben dann die Zusammensetzung des Meerwassers bei Anfang der Magnesiumsulfatausscheidung und bei Anfang der Chlorkaliumausscheidung bestimmt.

J. H. VAN'T HOFF sucht folgende Frage zu lösen: Welches ist der Einfluß der Zusammensetzung der Lösung sowie der Einfluß von Temperatur und Druck auf die Natur der gebildeten Ausscheidungen?¹

Sehen wir von den letztgenannten Faktoren vorläufig ab und betrachten wir die Zusammensetzung des Meerwassers, wenn dasselbe so weit konzentriert wird, daß die Ausscheidung von NaCl beginnt; diese ist:



oder wenn wir auf 100 NaCl umrechnen, entsprechen diesen:

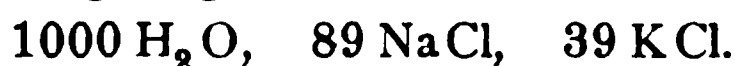


Man sollte nun meinen, daß bei Einengung die Ausscheidungen nach den Löslichkeiten in Wasser sich folgen, d. h., daß die schwerlöslichen zuerst, die leichtlöslichen zuletzt kommen. Im allgemeinen trifft dies zu, aber vollkommen streng ist die Regel nicht gültig.

Ähnliches sahen wir auch bei Schmelzen, bei denen nebenbei die Zeit, ausgedrückt durch die Kristallisationsgeschwindigkeit, noch äusserst wichtig ist, dann das bei Absätzen aus wässrigen Lösungen weniger wichtige Kristallisationsvermögen, sowie die Abkühlungsgeschwindigkeit; während bei den Versuchen von J. H. VAN'T HOFF die Temperatur im voraus für die Lösung bestimmt war, die bei konstanter Temperatur von 25° eingengt wurde, kommt dort die Temperatur noch viel mehr in Betracht.

Bei der Reihenfolge der Ausscheidungen spielt die Zusammensetzung der Lösung eine wichtige Rolle, die Löslichkeit im Wasser ist mit maßgebend, aber sie wird durch die weiteren Bestandteile, welche in derselben Lösung sich befinden, wie wir wissen, beeinflußt, dies sahen wir ja auch in vielen anderen Fällen. Um die angeregte Frage zu studieren, wählen wir zuerst den einfachsten Fall zweier Salze z. B. KCl und NaCl, und sehen, welches von ihnen bei 25° zuerst kristallisieren wird.

Die Antwort gibt die Analyse einer bei 25° mit beiden Salzen im Überschuß lange genug bis zur Herstellung des Gleichgewichts gerührten Lösung, welche die Zusammensetzung zeigt:



In Lösungen, in welchen das Verhältnis von NaCl zu KCl stärker wäre als 89 : 58,5 : 39 : 74,5, wird sich zuerst Chlornatrium ausscheiden, im umgekehrten Falle zuerst KCl.

Die graphische Darstellung J. H. VAN'T HOFFS besteht darin, daß auf einer vertikalen Achse ein Punkt *A* entsprechend der Löslichkeit des Steinsalzes aufgetragen wird (111 NaCl in 1000 H₂O), und auf der zweiten ein Punkt *B* entsprechend der Löslichkeit von Chlorkalium (Sylvin), von welchem 88 Teile in 1000 Wasser löslich sind. Der Punkt *C* ergibt sich aus der früher erwähnten Zusammensetzung der mit beiden Salzen gleichzeitig gesättigten Lösung, nämlich 89 NaCl, 39 KCl (vergl. Fig. 61).

Trägt man die NaCl-Menge auf einer vertikalen, die KCl-Menge auf der horizontalen Achse auf, so erhält man die drei Punkte *C*, *A*, *B* den obigen

¹ Berl. Akad. 1899, 374. — ² J. H. VAN'T HOFF, Acht Vorträge über physik. Chem., 1902. Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen I. Braunschweig, Fr. Vieweg, 1905.

en entsprechend. Linie AC entspricht dann der Sättigung an Chlornatrium steigendem Chlorkaliumgehalt. Bei der Einengung ändert sich bis zur Abcheidung festen Salzes das Mengenverhältnis der Chloride nicht, dagegen

Wassergehalt, und daher der Betrag der Chloride auf 1000 Wasser. Es entspricht dieser Bewegung, die sich in gerader Linie von dem Punkt c ausgehend von O in der Richtung des Pfeiles entfernt, der Schnittpunkt mit BC in d deutet den Anfang der Chlorkaliumausscheidung. Punkt C ist der Punkt, bei dem die gleichzeitige Ausscheidung beider Salze anfängt und nach weiterer Wasserentziehung unter vollständigem Eintrocknen zum Abschluß kommt; J. H. VAN'T HOFF nennt diesen Punkt den Kristallisationsendpunkt.

Scheidet sich KCl längs BC aus, so entfernt man sich von dem Punkte B , in welchem Sättigung Chlorkalium besteht, scheidet sich $NaCl$ längs AC aus, so entfernt man sich von Punkt A , in welchem Sättigung an Chlornatrium besteht.¹

Die Lösung entfernt sich beim Auskristallisieren in ihrer Zusammensetzung immer mehr von derjenigen, welche nur das Auskristallisierende enthält und daran gesättigt ist. Setzt man Wasser und das auskristallisierende Salz hinzu, so wird dann die Lösung offenbar mehr und mehr zu einer gesättigten dieses Salzes allein, da die anderen Bestandteile allmählich relativ zum Zusatz verschwinden. Bei drei oder vier Salzen wird die Sache komplizierter, bleibt aber durch diesen auch dann noch gültigen Satz übersichtlich.

Setzen wir zu den zwei früheren Salzen noch Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat hinzu, so haben wir die Kombinationen derselben zu studieren, zuerst die von KCl und $MgCl_2$, aus welchen der Carnallit entsteht, dann die von $MgCl_2$ und Magnesiumsulfat; da aber aus KCl und letzterem sich Kaliumsulfat bilden kann, so haben wir noch Magnesium- und Kaliumsulfat, dann schließlich Kaliumsulfat und KCl zu berücksichtigen. Als Grundlage dienen nun die Löslichkeitsdaten, welche dann für elf Lösungen die Sättigung der einzelnen vier Salzen und deren möglichen Kombinationen angeben. Diese Löslichkeitsverhältnisse wurden experimentell geprüft, und die Sättigung mit verschiedenen Salzen KCl , $KCl + \text{Carnallit}$, $MgCl_2 + \text{Carnallit}$ etc. bestimmt; man hat im ganzen elf solcher Löslichkeitsbestimmungen zu machen.

Die graphische Darstellung (Fig. 62) ist für diese Fälle noch einfach, es müssen aber die Einzeichnungen nicht mehr in einem, sondern in vier Quadranten erfolgen, indem die früher (Fig. 61) angewandten Achsen über den Punkt O verlängert werden. Man erhält dann auf den Verlängerungen noch zwei Punkte C und D (Sättigung an $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ und K_2SO_4) und hat die frühere Darstellungsweise noch viermal anzuwenden, indem man in den vier angegebenen Richtungen zuerst die vier Einzelsalze Chlorkalium, Chlormagnesium, Magnesiumsulfat, Kaliumsulfat aufträgt, in die zwischenliegenden Quadranten kommen dann die vier paarweisen Kombinationen; es tritt aber in drei Quadranten eine Komplikation durch Bildung neuer Kristallverbindungen ein: so tritt die Doppelbindung Carnallit $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ auf² (zwischen A und B in E und F), zwischen C und D tritt in JK der Schönit und zwischen B und C längs HG

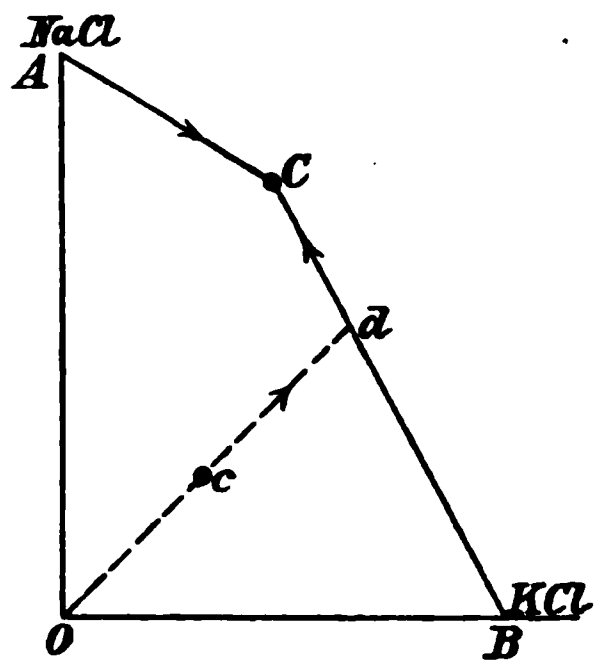


Fig. 61.

¹ Der Kristallisationsendpunkt hat die Eigenschaft, daß die Lösung sich von ihm nicht entfernen kann, ohne sich ihrer Zusammensetzung nach einem der Körper, an denen sie gesättigt zu nähern; die Lösung muß hier, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern, eintrocknen. — Dieser Fall wird von J. H. VAN'T HOFF besonders behandelt. l. c., p. 69 und: Zur Bildung ozeanischer Salzablagerungen, l. c., p. 13.

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, nach Entfernung der Ausscheidung kommt Magnesiumsulfat und Chlorkalium, dann als drittes Salz $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hinzu; von nun an ist es letzteres mit KCl , bis als drittes Carnallit entsteht, dann folgen dieser und $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, bis zuletzt $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hinzukommt und die Lösung unter Bildung von Carnallit, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eintrocknet. Bei der graphischen Darstellung muß eine neue Achse gewählt werden, senkrecht zu den beiden früheren im Schnittpunkt O , auf dieser wird die Summe der gelösten Moleküle aufgetragen, und so wird das Ganze im Raummodell dargestellt und auf die Ebene $ABCD$ projiziert (Fig. 63), indem man die verschiedenen Punkte, die sich auf Sättigung beziehen, durch Gerade verbindet.

Die Zusammensetzung der noch komplizierteren Systeme von wässrigen Lösungen, welche NaCl , KCl , MgCl_2 und Magnesiumsulfat enthalten und gesättigt sind jeweils an NaCl plus einem, zwei oder drei Salzen (vergl. Tabelle), wird ähnlich wie in Fig. 63 durch ein System von Flächen, Linien und Punkten in Fig. 64 resp. 65 wiedergegeben. Diese graphische Darstellung aller Bestimmungen (die Kalksalze sind darin nicht berücksichtigt), also die Zusammenstellung der Bestimmungen, welche sich auf die Löslichkeitsverhältnisse der Sulfate und Chloride von Magnesium und Kalium und Sättigung an Chlornatrium beziehen, wird hier durch die Projektion eines räumlichen Modelles gegeben, welches für die Temperatur von 25^0 gilt. Die erhaltenen zwölf Felder geben die Entstehungsgrenzen der elf Salzmineralien: Bischofit, Sylvin, Thenardit, Carnallit, Glaserit, Astrachanit, Reichardt, Kieserit, Schönit, Leonit, Kainit, außerdem noch ein zwölftes der Verbindung $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ entsprechendes.² Als Grundlage des Modells dient folgende Tabelle, wobei sich die Sättigung in Mol. auf 1000 Mol. H_2O bezieht. (Fig. 65.)

Sättigung an Chlornatrium und an	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	MgCl_2	MgSO_4	Na_2SO_4
O.	$55\frac{1}{2}$	—	—	—	—
A. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1	—	106	—	—
B. KCl	$44\frac{1}{2}$	$19\frac{1}{2}$	—	—	—
C. Na_2SO_4	51	—	—	—	$12\frac{1}{2}$
D. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Carnallit	1	$\frac{1}{2}$	105	—	—
E. KCl , Carnallit	2	$5\frac{1}{2}$	$70\frac{1}{2}$	—	—
F. KCl , Glaserit	44	20	—	—	$4\frac{1}{2}$
G. Na_2SO_4 , Glaserit	44	$10\frac{1}{2}$	—	—	$14\frac{1}{2}$
H. Na_2SO_4 , Astrachanit	46	—	—	$16\frac{1}{2}$	3
I. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Astrachanit	26	—	7	34	—
J. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4	—	$67\frac{1}{2}$	12	—
K. $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Kieserit	$2\frac{1}{2}$	—	79	$9\frac{1}{2}$	—
L. Kieserit, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1	—	101	5	—
M. KCl , Glaserit, Schönit	23	14	$21\frac{1}{2}$	14	—
N. KCl , Schönit, Leonit	$19\frac{1}{2}$	$14\frac{1}{2}$	$25\frac{1}{2}$	$14\frac{1}{2}$	—
P. KCl , Leonit, Kainit	$9\frac{1}{2}$	$9\frac{1}{2}$	47	$14\frac{1}{2}$	—
Q. KCl , Kainit, Carnallit	$2\frac{1}{2}$	6	68	5	—
R. Carnallit, Kainit, Kieserit	1	1	$85\frac{1}{2}$	8	—
S. Na_2SO_4 , Glaserit, Astrachanit	42	8	—	16	6
T. Glaserit, Astrachanit, Schönit	$27\frac{1}{2}$	$10\frac{1}{2}$	$16\frac{1}{2}$	$18\frac{1}{2}$	—
U. Leonit, Astrachanit, Schönit	22	$10\frac{1}{2}$	23	19	—
V. Leonit, Astrachanit, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$10\frac{1}{2}$	$7\frac{1}{2}$	42	19	—
W. Leonit, Kainit, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	9	$7\frac{1}{2}$	45	$19\frac{1}{2}$	—
X. $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Kainit, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$3\frac{1}{2}$	4	$65\frac{1}{2}$	13	—
Y. $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Kainit, Kieserit	$1\frac{1}{2}$	2	77	10	—
Z. Carnallit, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Kieserit	1	$\frac{1}{2}$	100	5	—

Vom Punkt O wird in der Zeichenebene die KCl -Menge nach rechts,² die MgSO_4 -Menge nach links³ und die MgCl_2 -Menge nach oben³ aufgetragen. Auf

¹ J. H. VAN'T HOFF, Sitz.-Ber. Berl. Akad. 1901, 1044. — ² In doppelt molarer Einheit. — ³ In einfach molarer Einheit. Fig. 64 gibt als Projektion des Raummodells auf die Zeichenebene die älteren Löslichkeitsdaten, Fig. 65 die neuesten nach J. H. VAN'T HOFF, Bld. ozean. Salzablagerungen I, 1905.

der Zeichenebene wird in jedem Punkt eine Senkrechte errichtet und auf die die Summe der durch die horizontalen Abmessungen gegebenen Einzelmengen

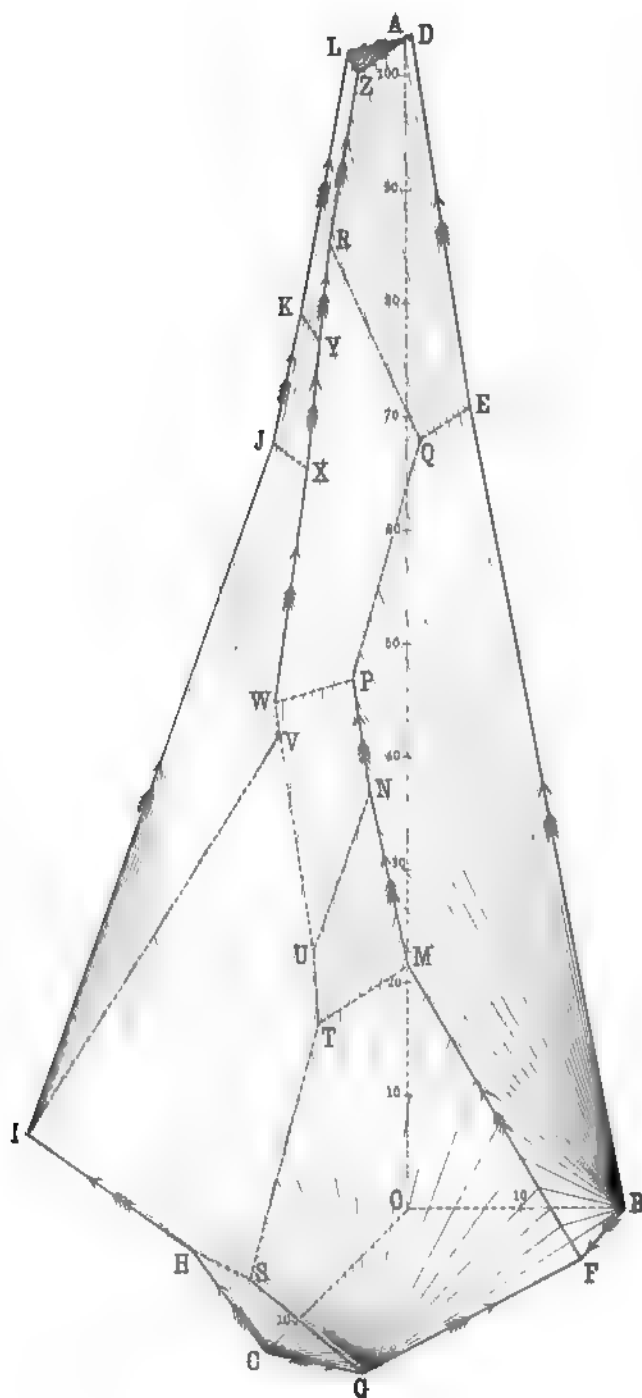


Fig. 64.

¹ Die Modellprojektion (Fig. 65) enthält auch beispielsweise in einem Punkte α die Zusammensetzung des Meerwassers.

aufgetragen. Wenn der Achsenschnittpunkt der Sättigung der reinen NaCl-Lösung entspricht, so wird im Endpunkt rechts Sättigung an KO und NaCl stattfinden, an dem oberen Endpunkt A Sättigung an NaCl und $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Es werden nun alle Punkte, bei denen Sättigung an Chlornatrium und gleichzeitig mit ein oder mit zwei oder drei der vorkommenden Verbindungen eintritt, an dem Modell bezeichnet und die Sättigungspunkte durch gerade Linien verbunden und durch diese Flächen gelegt. (Die Linien sind zwar in Wirklichkeit keine geraden, aber der Unterschied ist ein zu vernachlässigender.) (Fig. 64.)

(Für den Gehalt an Na_2SO_4 wird nun eine Achse gewählt, die den Winkel $A O B$ halbiert.)

Das Modell¹ und seine Projektion Fig. 64 resp. 65 ist auch für das Zusammenkommen der Mineralien wichtig, da es uns über dasselbe Aufschluß gibt, und es wäre gerade für einen wichtigen Zweig der Mineralogie, die Paragenese, sehr wichtig, wenn die Methode, die hier angewendet ist, allgemein zur Verwendung käme, denn bei den Kristallisationsversuchen können, wie wir bei Silikaten sahen, manche Mine-

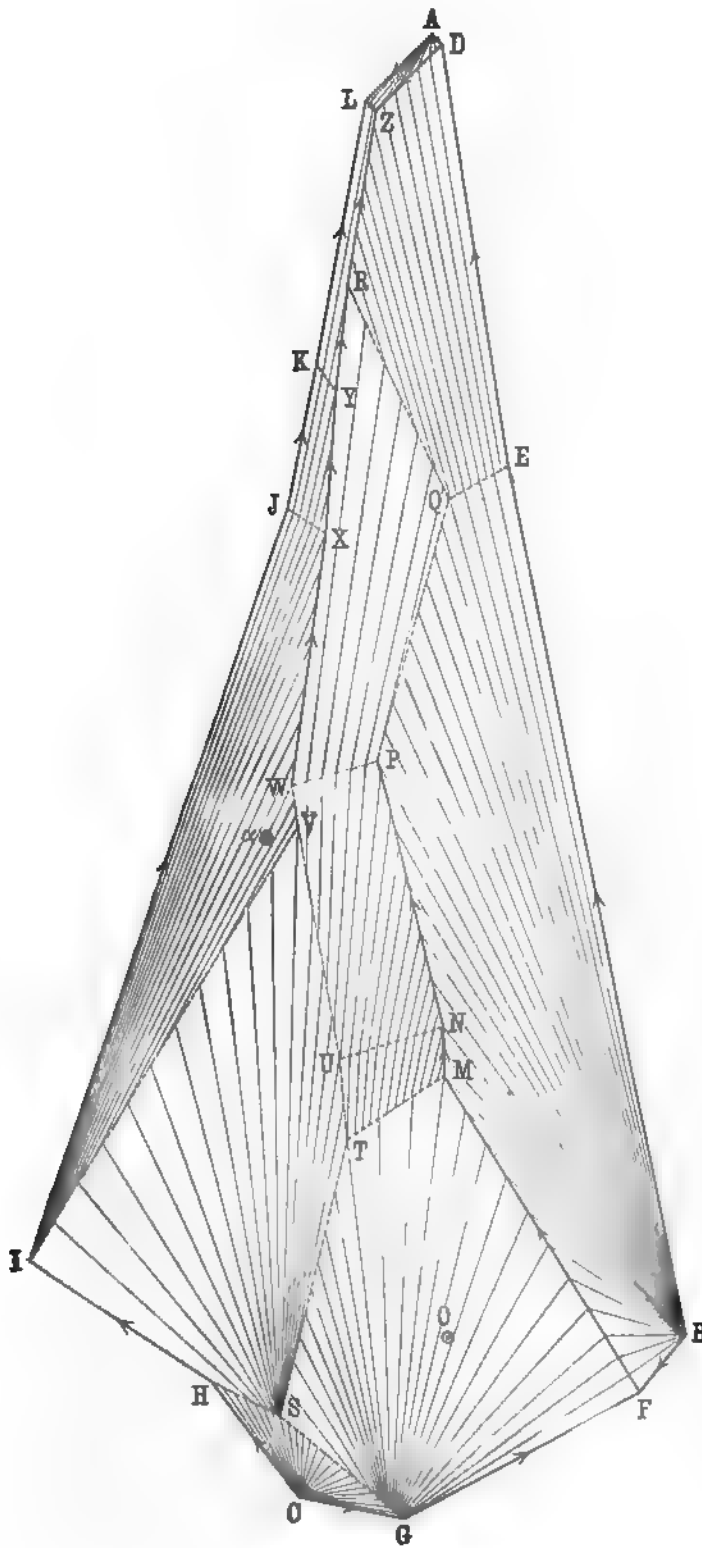


Fig. 65.

ralien ausbleiben oder aber, wie bei den Silikaten, neue, z. B. Spinell, die sich in den natürlichen Gesteinen nicht finden, entstehen.

Zum Gebrauch der Modellprojektion Fig. 64, 65 wird man auf dem Sättigungsfeld die Stelle α aufsuchen, welche dem Verhältnisse der Salze KCl , MgCl_2 , MgSO_4 im Meerwasser entspricht. Es ist das ein im Magnesiumsulfatfeld $IVWX$ vorhandener Punkt α , welcher die Zusammensetzung



darstellt. Die durch Pfeile angedeuteten Kristallisationswege und -bahnen zeigen, daß sich bei 25° zuerst Magnesiumsulfat, dann letzteres und Kainit entlang WX , dann entlang XF Kainit und Hexahydrat, entlang FR Kieserit und Kainit, dann Kieserit und Carnallit (entlang RZ), schließlich Kieserit, Carnallit, Magnesiumchlorid in Z , aber immer in Begleitung von Steinsalz ausscheiden. Es besteht also bei 25° noch keine vollständige Analogie mit der natürlichen Reihenfolge, da Magnesiumsulfat bei 25° noch als Hexa- und Heptahydrat sich abscheidet, aber bei 35° fallen diese ganz fort. Aus den obigen Löslichkeitsdaten ergibt sich auch, welche Lösungen sich zur Darstellung von Carnallit, Schönit, Glaserit, Leonit, Astrachanit bei 25° eignen.

Mit den genannten Verbindungen ist aber die Reihe der vorkommenden Salze nicht erschöpft, da noch die Kalksalze neben Steinsalz vorkommen. Die Kalksalze sind aber wenig löslich und ändern die Zusammensetzung der Lösung nur spärlich; es ist, wie J. H. VAN'T HOFF sagt, nur festzustellen, aus welchen Lösungen das Calcium als Gips, als Anhydrit, als Syngenit ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) oder in anderer Form sich ausscheidet. Hier spielt nun außer Temperatur und Druck noch die Zeit eine Rolle und zwar fällt ihr die Hauptrolle zu. Bei Versuchen B. USIGLIOS waren einzelne Verbindungen ganz ausgeblieben, da die Zeit zu kurz war und Übersättigung eintrat.

Einzelne Verbindungen, Leonit $\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Kainit $\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und Kieserit $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bleiben aber auch bei den J. VAN'T HOFFSchen Versuchen aus, auch bei sehr langsamer Kristallisation; es ist dies eine Folge der Übersättigungen.

Einfluß der Temperatur, der Zeit und des Druckes.

Berücksichtigen wir jetzt den Einfluß der Temperatur. Er ist so groß, daß er schon längst durch einfache Beobachtung erkannt ist; so scheidet sich aus den Buchten des Kaspischen Meeres außer Gips im Sommer noch Kochsalz und Bittersalz aus, im Winter Glaubersalz und Thenardit (Na_2SO_4), während in den Übergangsjahrzeiten der Astrachanit neben NaCl entsteht.¹ Auch hierüber geben die Arbeiten J. H. VAN'T HOFFS Aufschluß. Wenn bei verschiedenen Temperaturen gearbeitet wird, so muß sich bei einer anderen Temperatur als 25° das Diagramm ändern, da die Löslichkeitsverhältnisse andere werden. Bei Überschreitung bestimmter Temperaturen treten Umwandlungen zwischen den Bodenkörpern ein, durch welches sich ein neues Mineral bilden kann, z. B. ein solches, das erst von einer bestimmten Temperatur an entsteht oder aber es bildet sich eine neue Mineralkombination. Bei der isothermen Einengung bei 25° fehlten Langbeinit $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ und Loeweit $\text{Mg}_2\text{Na}_4(\text{SO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

In den Lösungen, in denen sich diese Mineralien bei 25° am ehesten bilden würden, zerfallen sie unter Wasseraufnahme, z. B. der Langbeinit in eine Mischung von Leonit und $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, wogegen der Loeweit zu Astrachanit $\text{MgNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wird.

Um nun die Bildungstemperatur für diese zwei Körper zu eruieren, hat man die Produkte der Hydratation in Berührung mit derjenigen Lösung zu er-

¹ BRAUNS, chem. Min. 343. Über die geologischen Verhältnisse siehe die Arbeiten von C. OCHSENIUS.

ärmen, welche daran gesättigt ist und am stärksten wasserentziehend wirkt, es ergeben sich die Temperaturen von 37° beziehungsweise 43° .

Der zweite Einfluß der Temperatur ist derjenige auf das Nebeneinander-vorkommen der Salzmineralien:

J. H. VAN'T HOFF betrachtet nun drei Perioden; während der von $25-37^{\circ}$ fallen Schönit, Reichardtit und Magnesiumsulfat-hexahydrat fort, während der von $37-55^{\circ}$ ausgedehnten zweiten Periode treten neu auf Langbeinit bei 37° , Loewit bei 43° , Vanthoffit bei 46° . Die dritte Periode von $55-83^{\circ}$ ist durch Fortfallen von Astrachanit bei 60° , von Leonit bei $61,5^{\circ}$, Kainit bei 83° gekennzeichnet. Auch unter 25° hat J. H. VAN'T HOFF das Verhalten verfolgt, bei 18° fallen Kieserit und Leonit fort, dagegen tritt neben NaCl das Glaubersalz unter 18° auf, unter $13,5^{\circ}$ fällt Thenardit in Gegenwart von Astrachanit und Glaserit aus.

Den Geologen interessiert besonders, daß das Auftreten gewisser Mineralien auf diese Weise eine Art Minimum- und Maximumthermometer darstellt, vermittelt dessen die einstige Temperatur der Steinsalzlager zur Zeit ihrer Entstehung bestimmbar ist; so müssen dort, wo Langbeinit, Loewit und Vanthoffit auftreten, die Temperaturen über 37° , resp. 43° , resp. 46° gewesen sein. Die große Seltenheit des letzteren Mineralen zeigt, daß die Temperatur nur sehr selten jene Höhe erreicht hat. Auch die im Gleichgewicht auftretenden Mineral-kombinationen, die J. H. VAN'T HOFF in seinem soeben erschienenen Werke (l. c.) tabellarisch für Temperaturen von $25-83^{\circ}$ zusammenstellt, geben Andeutungen für die Temperaturen der Paragenese. So macht die Paragenese von Loewit und Glaserit eine höhere Temperatur als 57° wahrscheinlich.

Sekundäre Mineralbildung. — Auch sekundäre Mineralbildung kommt vor, es kommt hier hauptsächlich die Wirkung des Wassers in Betracht und haben wir hier eine Resorptionsfolge entgegengesetzt der Ausscheidungsfolge; hier haben wir eine treffende Analogie mit den Schmelzvorgängen, denn dort war auch z. T. wenigstens die Resorptionsfolge entgegengesetzt der Ausscheidungsfolge. Da aber in Silikatschmelzen speziell auch andere Ursachen wirken, wie Veränderung des Druckes und Einwirkung auf den Schmelzpunkt, während hier der Druck konstant ist, da außerdem die Existenztemperatur des Silikatmoleküles und das Kristallisationsvermögen eine bedeutende Rolle spielt, (welches mit der Geschwindigkeit, mit der sich das heterogene Gleichgewicht einstellt, zusammenhängt), so ist bei Silikatschmelzen die Resorptionsfolge, weil diese nicht der Löslichkeit allein folgt, nicht ganz der Ausscheidungsfolge entgegengesetzt, wie dies bei Salzmineralien bei der Resorption durch Wasserzusatz der Fall ist. Bezüglich dieser teilt J. H. VAN'T HOFF die Resultate so ein, daß sich aus Kieserit bei 25° und aus Carnallit bei der Einwirkung von Wasser sekundäre Mineralien bilden, unter denen sich namentlich Sylvin, Astrachanit, Leonit, Thenardit, Glaserit, Schönit zeigen, während bis 83° Vanthoffit, Langbeinit, Loewit hinzutreten, dort aber Reichardtit, Astrachanit, Kainit, Leonit, Schönit fehlen. Etwas anders liegen die Verhältnisse, wenn das Wasser bei anderen Temperaturen einwirkt, als bei jenen, bei welchen sich die Salzminerale bildeten.

¹ Bereits A. FRANK, (Berl. Ber. 1868, 24) zeigte die sekundäre Bildung von Kainit und Sylvin (vgl. auch C. RAMMELSBURG, Zt. d. d. geol. Gesell., VI, 650, 1865 und K. v. HAUER Jahrb. geol. R.-A. 20, 144, 1870). — ² Schon G. TSCHERMAK zeigte, daß Kainit aus Carnallit und Kieserit bei Gegenwart von Wasser entsteht. Die Umwandlung des Carnallit in Kainit und Sylvin findet vorzugsweise dort statt, wo ein Salzlager einen Sattel bildet. C. KLOOS glaubt, daß die höchsten Wölbungssättel aus dem Meere hervorragten (Z. f. prakt. Geol. 1895, 155). Über die Bildung des Carnallites aus seinen Komponenten sagt C. PRZIBYLLA, daß Carnallit unter Volumverminderung in Sylvin und Bischofit zerfällt. Die Bildungswärme des Carnallits ist nach ihm positiv. Er vermutet, daß Bischofit nur im höchsten Teile der Salzlager über dem Carnallit zu treffen ist; an anderen Stellen kommt er auf Spalten vor. (Centralblatt für Mineralogie 1904, 238.)

Temperatur natürlicher Salzlager. — Wie hoch war nun überhaupt die Temperatur der Salzlager? Nach A. v. KALECZINSKY¹ wäre 70° die wahrscheinlich höchste Temperatur in Salinen, und auch J. H. VAN'T HOFF macht es wahrscheinlich, daß keine Erscheinung in der natürlichen Salzbildung auf eine höhere Temperatur hinweist; trotzdem hat er bei 83° die Verhältnisse verfolgt, das Intervall von 25—83° teilt sich, wie wir sahen, in drei Perioden durch Neubildung und Fortfallen von Mineralien. Andererseits zeigt sich, daß die Übereinstimmung der natürlichen Salzlager mit dem Modell Fig. 65 erst bei 32° hergestellt ist, wo Magnesiumsulfat, Hexahydrat und Heptahydrat entfallen. Die Bildung eines vollständigen ozeanischen Salzlagers würde also bei dieser Temperatur eintreten. Es ist daher nicht unrichtig, wenn J. WALTHER ein Wüstenklima für wahrscheinlich hält.

Zu erwähnen wäre noch bezüglich des Temperatureinflusses, daß im Frühjahr bei wachsender Temperatur sich Anhydrit bildet, im Herbst nicht mehr und so die Schichtung in den Salzlagern zustande kommen dürfte.²

Einfluß der Zeit. Übersättigungen werden sehr langsam aufgehoben und es treten oft Körper auf, deren Bildung man wegen ihres Ausbleibens in kürzeren Laboratoriumsversuchen höheren Temperaturen zuzuschreiben geneigt wäre, die aber wahrscheinlich auch bei niederen Temperaturen in nach Monaten bemessenen Laboratoriumsversuchen aufgetreten wären. Ihr Auftreten wurde von J. H. VAN'T HOFF durch Bremer-Froweins Differentialtensimeter durch Bestimmung der Maximaltensionen von Kristallwasser und von Lösungen erkannt, es sind Kieserit ($\text{Mg SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Leonit [$\text{Mg K}_2 (\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] Kainit ($\text{Mg SO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Jene Verzögerung spielt bei der Untersuchung eine unangenehme Rolle und darum fehlten jene Körper bei direkten Einengungsversuchen, besonders bei Kainit ist die Verzögerung groß. Diese Körper lösen sich ebenso langsam, wie sie sich ausscheiden.

Einfluß des Druckes. Der (meist sehr geringe) Einfluß des Druckes äußert sich in der Änderung der Umwandlungstemperatur, welche z. B. durch Druck bei der Tachhydritbildung erhöht wird, weil es sich bei seiner Bildung oberhalb dieser Temperatur um eine Abspaltung von Kristallwasser aus seinen Komponenten, die mit Volumvermehrung verbunden ist, handelt. (Vergl. p. 29, 150 und 209; siehe auch Handbuch der angew. physikal. Chemie: A. FINDLAY, Phasenlehre u. ihre Anwendungen; ebenda: W. MEYERHOFFER, Die Staßfurter Salze.)

Durch den Druck wird bei Tachhydrit die Bildungstemperatur, wie von J. H. VAN'T HOFF und seinen Mitarbeitern experimentell nachgewiesen wurde, nur um 0,016 Grad per Atmosphäre erhöht.

Borate. Noch wären zu erwähnen die borsäuren Salze, unter welchen der Boracit eine hervorragende Rolle spielt; wir wissen bisher nicht viel über deren Bildung.

Auch diese Salze hat J. H. VAN'T HOFF³ allerdings bereits in den Bereich seiner Untersuchungen gezogen, doch bieten sich bei diesen große Schwierigkeiten, da die Verzögerung bei der Bildung der betreffenden Körper mit zunehmender Basizität der Säure wie bei der dreibasischen Borsäure und mit zunehmender Wertigkeit des Metalles steigt. Bei Zusammenbringen von 100 g Borax in 450 g Wasser und 53 g $\text{Mg Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 50 g Wasser und Entfernen von 60 g Wasser durch Einengen war beim Impfen mit Pinnoit nach fünftägigem Erwärmen im abgeschlossenen Gefäße die Umwandlung in Pinnoit durchgeführt. Kaliborit,⁴ der in Staßfurt neben Pinnoit und Kainit auftritt, ist

¹ Földtani Közlöny, 1901. Über die ungarischen warmen und heißen Kochsalzseen. Budapest 1901. — ² J. H. VAN'T HOFF, Ozean. Salzablagerungen I, p. 75. Es entstehen die Jahresringe (siehe die Abbildung in E. WEINSCHENK, Grundz. der Gesteinskunde II, p. 242, 1905). — ³ Sitz.-Ber. Berl. Akad., 1902, 805. — ⁴ L. MILCH, Z. f. Krist. 18, 408; O. LUEDECKE ebenda 18, 481, 1891.

aus ersterem unter Einfluß einer an Kainit gesättigten Lösung entstanden, was durch J. H. VAN'T HOFF experimentell bestätigt wurde.¹

Sehr erwünscht wäre eine analoge Behandlung der Natron- und Boraxseen resp. ihrer Mineralien.

Anwendung der J. H. VAN'T HOFFSchen Methode auf andere Probleme. — Bei Untersuchungen über sedimentäre Mineralablagerungen (z. B. Erzlagertstätten) wird man in ähnlicher Weise vorgehen können. Naheliegend ist die Frage, ob vielleicht auch diese Methode auf Silikatschmelzen anwendbar wäre. Es sind auch Versuche gemacht worden, die Sättigung eines Glases mit den Basen (Metalloxyden) der Silikate zu eruieren. Aber die Zusammensetzung des Glases ist eine willkürliche, A. LAGORIO wählte als Lösungsmittel Natriumsilikat, M. SCHWEIG ein künstliches Glas.²

Richtiger ist, die Löslichkeit der Silikate gegeneinander zu bestimmen. Versuche, die direkte Löslichkeit zu bestimmen, haben J. LENARČIČ und ich unternommen, die indirekte Methode besteht in der Bestimmung der Löslichkeitskurve durch die Erstarrungspunkte, welche ich bei vielen Mineralien bereits paarweise durchgeführt habe. Bei der direkten Methode (siehe LENARČIČ) ergeben sich aber nicht ganz dieselben Resultate wie bei der Bestimmung durch Schmelzpunkte und auch bei der Erstarrungskurve treten Unterschiede auf, welche teils in der Unvollkommenheit der Methode teils im Einfluß der Unterkaltung verschuldet sind.

Das Problem bei den Silikaten wäre insofern einfacher, als wir gewöhnlich nur drei bis vier Komponenten haben. Es fehlt aber das allgemeine Lösungsmittel, das Wasser, und dann ist, wie erwähnt, die Bestimmung der Schmelzlöslichkeit mit großen Schwierigkeiten verknüpft, indem die Versuchstechnik noch zu wenig entwickelt ist. Wir haben dann noch früher gesehen, daß bei den Silikatgemengen zumeist gar keine Schmelzpunktserniedrigung eintritt, sie sich also wie somorphe Gemische verhalten, oder in einzelnen Fällen der Schmelzpunkt der niedrigst schmelzenden Komponente als eutektischer Punkt anzusehen wäre. Die Gläser der festen Lösungen dagegen zeigen Schmelzpunktserniedrigung, während sonst feste kristallisierte Lösungen³ anomale Schmelzpunktserniedrigung zeigen. (Möglicherweise liegt aber das abnorme Verhalten bei Zusammenschmelzen von Silikaten gerade in der Bildung der festen Lösung?) Wir haben auch gesehen, daß die Silikate eine Ausnahmestellung einnehmen bezüglich der Schmelzpunktserniedrigung.

Man ist also vorläufig bei Silikaten auf die Kristallisationsversuche angewiesen, hierbei fallen aber analog den Versuchen J. H. VAN'T HOFFS gewisse Verbindungen aus (Albit, Quarz, Orthoklas), was wir mit dem geringen Kristallisationsvermögen erklärten. Allerdings sind hier die Kristallisationsversuche dem Naturprozesse analog, falls sehr langsam abgekühlt wird, und sie sind daher von größerer Wichtigkeit als bei den Salzmineralien, aber die Temperatur spielt eine größere Rolle, da gewisse Mineralien bei hoher Temperatur nicht mehr existenzfähig sind und außerdem ist hier die Kristallisationsgeschwindigkeit von großer Bedeutung. Der Einfluß der Zeit wäre demnach hierin bei Silikaten größer. Den großen Einfluß der Temperatur haben wir früher gesehen. Hier möchte ich auch eine Bemerkung über Sättigung machen. In den Arbeiten von A. LAGORIO und J. MOROZEWICZ (p. 142) spielt diese noch eine große Rolle z. B. die Sättigung in Tonerde der Alumosilikate. Wie wir aber aus den neueren Arbeiten sehen, kann nur von Sättigung bei einer bestimmten Temperatur gesprochen werden, es muß daher bei derartigen Versuchen bei konstanten Temperaturen gearbeitet werden, wie es z. B. M. SCHWEIG⁴ ausgeführt hat, doch hat auch er

¹ Sitz.-Ber. Berlin. Akad. 1902, 1008. — ² Auch G. LINCK hat einen ähnlichen Versuch für einen bestimmten Fall angewendet, Centralblatt f. Min., p. 605, 1903. — ³ G. BRUNI sieht gerade solche Gemenge für kristallisierte feste Lösungen an, die keine normale Gefrierpunktniedrigung zeigen. Gazz. chim. ital. 1903, 33, I. — ⁴ N. Jahrb. f. Mineral Beil., Bd. 17, 1903, 542.

eine willkürlich zusammengesetzte Glasmasse als Lösungsmittel genommen, während man die gegenseitige Sättigung der Silikatmineralien suchen müßte. Dies gelingt aber am besten durch die Lösungskurven, wie sie die Schmelzkurven darstellen, (vgl. Kapitel XII). Das »Gesetz« von J. MOROZEWICZ, daß Aluminosilikate an Tonerde übersättigt sind, wenn das Verhältnis von Tonerde zu R_2O größer ist als 1:1, bedeutet im Grund gar nichts anders, als daß wenn ein Silikat von

der Formel $R_2 Al_2 Si_2 O_8$, z. B. Nephelin, Anorthit mit Al_2O_3 zusammengeschmolzen wird, beide Verbindungen sich gesondert abscheiden; ist jedoch eine MgO-Verbindung im Silikat, so tritt doppelte Umsetzung ein und es bildet sich Spinell. Die Gesetzmäßigkeit liegt also nur in der Individualisation der beiden Verbindungen z. B. Anorthit und Korund; natürlich besteht diese nicht mehr, sobald Augit hinzutritt oder Olivin, wenn diese Al_2O_3 als isomorphen Bestandteil aufnehmen können, ein Gesetz liegt daher überhaupt nicht vor, sondern es ergibt sich das ganze aus der Stabilität der Verbindungen Nephelin, Anorthit welche nicht fähig sind, mehr Tonerde aufzunehmen als ihrer Formel entspricht. Jedes Silikat kann bei genügend hoher Temperatur Tonerde lösen.

Versöhnung des Plutonismus mit dem Neptunismus. — Da nach den Grundsätzen der modernen chemischen Gleichgewichtslehre Lösung und Schmelzung keinen prinzipiellen Unterschied mehr zeigen, weil ein kontinuierlicher Übergang zwischen ihnen existiert, so ist eigentlich der Gegensatz zwischen plutonischer und neptunischer Bildung geschwunden, dies um so mehr, als ja die meisten Mineralien auf beiden Wegen entstehen können und wir überdies in den granitischen Gesteinen die Produkte wasserhaltiger Schmelzflüsse haben; wenn also zwischen schmelzflüssigen und wässerigen Lösungen nur mehr Unterschiede in der Temperatur und dem Lösungsmittel existieren, so zeigt uns dies wieder die Einheitlichkeit des Entstehungsvorganges. Es wird also vorwiegend von der Temperatur abhängen, ob ein Mineral sich auf dem einen oder dem anderen Wege bildet. Ein Teil der Mineralien kann sich auf beiden Wegen bilden, das Stabilitätsgebiet eines solchen ist dann ein sehr großes, andere sind mehr bei hohen Temperaturen stabil, wie z. B. Leucit, Olivin, Tridymit, andere bei niedrigen, wie Hornblende, Orthoklas. Demnach wird bei Temperaturherabsetzung Olivin die Tendenz haben, sich in Hornblende umzuwandeln, bei hoher tritt die umgekehrte Tendenz ein; aus Kalium-aluminiumsilikat bildet sich bei hoher Temperatur Leucit, bei niedrigerer Orthoklas. Der Druck beeinflusst die Stabilitätsgrenze, so daß zumeist Druckerniedrigung im Sinne einer Temperaturerhöhung wirkt.

Allerdings werden wir trotz dieser Übereinstimmung die in ihrem geologischen Erscheinen verschiedenen Typen Sedimente, Massengesteine und Schiefergesteine immer noch auseinanderzuhalten haben, wenn wir auch theoretisch eine gemeinsame Genesis anzunehmen haben, denn gewisse Unterschiede sind ja (vergl. p. 222) vorhanden.

Die Unterschiede sind aber, obgleich sie von großer Wichtigkeit sind, nicht prinzipieller Natur, sondern liegen in der Natur des Lösungsmittels, der Temperatur und der Konzentration, der Reaktions- und Kristallisationsgeschwindigkeit; immerhin schwindet der erwähnte Gegensatz beider Anschauungen immer mehr, da die großen allgemeinen Gesichtspunkte und Gesetzmäßigkeiten besonders in physikalisch-chemischer Hinsicht dieselben sind.

Nachträge.¹

Zu Kapitel I. O. LEHMANN, welcher sich nicht der Einteilung der Zustände nach G. TAMMANN anschließt, ist der Ansicht, daß auch in flüssigem Zustande Anisotropie möglich ist.

Dem widerspricht G. TAMMANN, während J. BECKENKAMP meint, daß die orientierende Wirkung der Kristallmoleküle hauptsächlich auf elektrostatische Kräfte, neben elektrodynamischen Wirkungen zurückzuführen sei. O. LEHMANN² schreibt der Kristallisationskraft die Eigenschaft zu, mechanische Arbeit zu leisten.

C. VIOLA³ führt dagegen eine »Erzeugungskraft« ein, welche »die Resultierende der Kapillarität und der Kohäsion ist«; es kann sich also nicht um eine Kraft handeln, sondern eher um das Kristallisationsvermögen. Nach O. LEHMANN⁴ ist die Kraft, welche die Moleküle zwingt, sich zu einem Kristall anzusetzen, identisch mit der Kraft der Adhäsion und Kohäsion.

(Zu p. 7.) Kristalldefinition. P. GROTH definierte den Kristall als homogenen festen anisotropen Körper. Dieser Definition entsprechen nach O. LEHMANN die Sphärokristalle, die trichitischen Bildungen und die deformierten Kristalle nicht, auch entspricht das Holz jener Definition.⁵

Bezüglich der Frage, ob ein Kristall ein Individuum ist, wird diese von O. LEHMANN⁶ verneint, von C. VIOLA bejaht. Ich möchte mit J. W. RETGERS und O. BÜTSCHLI⁷ den Kristall ebenfalls als Individuum betrachten.

In einem soeben erschienenen Werke definiert C. VIOLA⁸ in ähnlicher Weise wie P. GROTH den Kristall »als homogenen Zustand, der für die Kohäsion anisotrop ist« mit dem Zusatz: »Zu der Definition des Kristalls muß also noch das Merkmal treten, daß die Kohäsion verschiedene (nicht weniger als drei) nicht in einer Ebene liegende Minima besitzen muß.« Die früher (p. 8) gegebene Definition O. LEHMANNs: »Kristall ist ein anisotroper Körper, welcher beim Übergang in eine andere Phase eine diskontinuierliche Änderung seiner Eigenschaften erfährt,« befriedigt am meisten.

(Zu p. 9.) M. BERTHELOT⁹ bestimmte die Umwandlungswärme des kristallisierten Antimonsulfür (Antimonit) in amorphes orangerotes Sulfid.

Zu Kapitel II. O. LEHMANN¹⁰ unterscheidet in seinem neuen Werke fließende Kristalle von flüssigen; die ersteren gehören zu den festen Körpern. Wirklich flüssige Kristalle sind nur z. B. die von L. GATTERMANN entdeckten Substanzen wie p-Azoxyanisol, p-Azoxyphenetol, welche freischwebend vollkommene Kugelgestalt annehmen und keine Spur von Verschiebungselastizität zeigen.

¹ Da der größte Teil des Manuskripts schon Anfang Juli 1904 abgeschlossen war, so konnten einige wichtige Werke darin nicht mehr berücksichtigt werden, insbesondere das inhaltsreiche Buch H. W. ROOZEBOOMS über Heterogene Gleichgewichte, II. Teil, dann die seither erschienenen Werke von P. GROTH, C. VIOLA und J. H. L. VOGT, Silikatschmelzlösungen II. Einige der wichtigsten Tatsachen sollen daher in diesen Nachträgen Platz finden. — ² O. LEHMANN, Flüssige Kristalle, p. 137. — ³ l. c., p. 142. — ⁴ l. c., p. 137. — ⁵ Flüssige Kristalle, p. 135. — ⁶ Flüssige Kristalle, p. 7. — ⁷ Mechanismus und Vitalismus 1901, p. 79. — ⁸ Grundzüge der Kristallographie 1904, p. 4, 19. — ⁹ C. R. 1904, 139, No. 2. — ¹⁰ l. c., p. 52. Vergl. auch das soeben erschienene Buch: R. SCHENK, Flüssige Kristalle, dessen Inhalt hier nicht mehr berücksichtigt werden konnte.

Polymorphie.

Zu Kapitel IV. Die Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen im Falle der Enantiotropie und Monotropie behandelt H. W. ROOZEBOOM, wobei er zwei Fälle unterscheidet, je nachdem die Umwandlungen nur in den festen Komponenten oder neben der Lösung stattfinden. Bei ersteren beschäftigt er sich mit den Mischungen von TiNO_3 und NaNO_3 nach Untersuchungen von C. VAN EYK. Für den zweiten Fall ist das System $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ als Beispiel angenommen.

E. H. BECKMANN hat die Versuche W. VERNADSKYS (p. 36) bezüglich Umwandlung von Andalusit und Disthen in Sillimanit wiederholt. Die spezifischen Gewichte der drei Kristallarten von Al_2SiO_5 nach Erhitzung auf ca. 1350° waren für Andalusit und Disthen ziemlich verändert in Übereinstimmung mit W. VERNADSKY, aber der Brechungsquotient war nur bei Disthen von 1,73 auf 1,62 herabgesunken; er schließt daraus, daß man es bei Erhitzen mit einer Mischung von mehreren Stoffen zu tun hat und daß Disthen nicht in Sillimanit übergeht.²

Polymorphie und Polysymmetrie. Die von mir p. 30 als pseudosymmetrische oder geometrisch isomere, von den polymorphen abgetrennten Körper, nennt P. GROTH³ in Abänderung eines alten Begriffes E. SCACCHI polysymmetrische. Zu diesen rechnet er Kalifeldspat als Orthoklas und Mikroklin, diese zeigen aber nach meinen Versuchen Unterschiede in der Löslichkeit, vgl. p. 36; ferner rechnet er dazu monokline und rhombische Pyroxene RSiO_3 . Polysymmetrische Silikate haben keinen bestimmten Umwandlungspunkt. Bei den erwähnten Mineralien liegt die Möglichkeit der Polysymmetrie vor, jedoch halte ich den Beweis noch nicht für völlig erbracht, es muß nachgewiesen werden, daß keine physikalischen skalaren Unterschiede vorliegen.

Über den Zusammenhang zwischen sekundärer Zwillingsbildung und der Polymorphie siehe F. WALLÉRANT. (Bull. soc. min **27**, 1904, 154.)

(Zu p. 40.) Polymorphie findet nach P. GROTH ihre Erklärung in dem Aufbau der sogenannten Kristallmoleküle in der erweiterten Theorie der Kristallstruktur von L. SOHNCKE. Er denkt sich in den pag. 6 erwähnten Punktsystemen die Punkte besetzt mit gleichartigen Atomen, statt mit Massenteilchen, und schreibt den Atomen ebenso wie den Molekülen ausgezeichnete Richtungen zu. Alsdann würden in einem solchen Teilsystem, nur wenn es ein einfaches Raumgitter bildet, die Atome parallel orientiert sein, im allgemeinen wird das Teilsystem aus einer Ineinanderstellung mehrerer Raumgitter bestehen, »welche sich durch die Orientierung der sie bildenden Atome unterscheiden«.⁴ In einem solchen Gebilde sind nach P. GROTH Moleküle in dem Sinne von Gasmolekülen nicht vorhanden und es ist ganz beliebig, was man in denselben als Kristallmolekül bezeichnet. Polymorphe Arten müssen dann identische Schmelzen, Dämpfe oder Lösungen geben, wenn in ihrer Struktur die gegenseitige Stellung der darin enthaltenen Atome gleichartig ist und nur die Raumgitter, welche die Kristallstruktur bedingen, verschieden sind; diese werden beim Übergang in den isotropen Zustand zerstört. Bei einem Element ist ein einziges regelmäßiges Punktsystem aus ineinandergestellten gleichartigen Raumgittern derart zusammengesetzt, daß die Atome nähere Gruppen bilden. Da dies in mannigfacher Weise möglich und die Raumgitter verschieden sein können, so können Elemente grosse Mannigfaltigkeit von Arten bilden.

¹ Heterogene Gleichgewichte II, 1904, p. 432; Zeitschr. f. physik. Chem. LI, 721 (1905). — ² Abh. d. Amsterdamer Akad. 1902, 11, 295; Z. f. Krist. **39**, 1904. — ³ Einleitung in die chemische Kristallographie, 1904, 4. — ⁴ Man hätte sich z. B. bei Kaliumsulfat drei solcher Punktsysteme, eines aus S-Atomen, ein zweites aus der vierfachen Zahl der O-Atome, das dritte aus der doppelten Zahl von K-Atom ineinandergestellt zu denken.

Isomorphie (Kap. V).

Isomorphie ist nach P. GROTH¹ ein Spezialfall der Morphotropie. In Kristallen muß auf eine bestimmte gegenseitige Stellung der Atome in der Kristallstruktur geschlossen werden; als isomorphe Körper werden Verbindungen bezeichnet, welche infolge der Ähnlichkeit der morphotropischen Wirkung veränderter Elemente eine nahe Übereinstimmung der Kristallstruktur zeigen. Die betreffenden Elemente sind »einander isomorph vertretende«. Die Isomorphie zweier Körper beruht auf dem Austausch der in ihnen einander vertretenden Atome oder Atomgruppen, in denen die Kristallstruktur der Verbindungen eine ähnliche Änderung hervorruft. Je höher der Grad der Übereinstimmung der Kristallstruktur zweier isomorpher Körper, um so mehr stimmen sie in bezug auf Isomorphie überein.

Isomorphe Mischungen. G. VIOLA² will die Formeln für die Volumina (vgl. p. 58) auf alle skalare Eigenschaften der isomorphen Mischkristalle anwenden, insbesondere auch auf die spezifischen Wärmen.

Kristallformen isomorpher Mischungen. P. GROTH ist der Ansicht, daß die Formeln I—II p. 58 auch für die topischen Parameter anwendbar sind.

P. GROTH,³ wie auch G. FELS und früher G. BRUNI⁴ vergleichen isomorphe Körper bezüglich der sich vertretenden Elemente (vgl. darüber auch die ausführlichen Tabellen bei A. ARZRUNI, l. c.). G. BRUNI nannte solche gegenseitig ersetzbare Atome oder Gruppen, die eine gleiche Form verursachen, isomorphogene, und meint, daß die Ähnlichkeit der Kristallform zweier Körper und die Neigung, Mischkristalle zu bilden, um so größer ist, je kleiner die isomorphogene Gruppe im Verhältniß zur Gesamtmasse des Moleküls, also je größer der Teil ist, der allen Stoffen gemeinsam bleibt. Bei der gewiß lückenlosen isomorphen Feldspatreihe trifft dies aber nicht ganz zu.

Schon früher hatte P. GROTH (vergl. auch wieder l. c. 36) gezeigt, daß die morphotropische Änderung der Kristallstruktur im allgemeinen um so geringer ist, je komplizierter die Verbindung zusammengesetzt ist, in welcher die betreffende chemische Änderung stattfindet.

Über Kristallisationsgeschwindigkeit isomorpher Mischkristalle berichtet M. PADOA⁵. Nach ihm hat Zusatz eines Stoffes zu einem mit ihm isomorphen keinen großen Einfluß auf die Kristallisationsgeschwindigkeit des letzteren, auch auf das Kristallisationsvermögen findet kein charakteristischer Einfluß statt. Dagegen ist zu bemerken, daß Zusatz von Anorthit zu Albit die Schmelztemperatur-G. u. das K.-V. bedeutend erhöht.

(Zu p. 78.) Nach O. LEHMANN⁶ sind isomorphe Mischungen nicht feste Lösungen, sondern Gemenge zwischen Schichtkristallen und Mischkristallen. Er teilt seine Ansicht, daß bei Mischkristallen die fremde Substanz in feinsten Verunreinigungen, d. h. in physikalische Moleküle zerteilt zwischen die Moleküle des wirtenden Kristalles eingelagert sei, aufrecht.

Bei Mischkristallen von isomorphen Salzhydraten, welche zwei verschiedene Hydrate bilden, gilt nach G. BRUNI und W. MEYERHOFFER⁷ die Regel: die wasserreicheren Kristalle enthalten in größerer Menge als die wasserärmeren den wasserärmeren Bestandteil, welcher eine Erhöhung der Umwandlungstemperatur bedingt, wenn zum System hinzugefügt wird.

(Zu p. 49.) Isomorphie und Doppelsalzbildung. Zur Frage, ob isomorphe Salze Doppelsalze bilden können, bringt R. HOLLMANN⁸ gegenüber J. BARCHET, welcher behauptet, daß, wie J. W. RETGERS meinte, Bindung und

¹ l. c., p. 46. — ² Grundzüge der Kristallographie, Leipzig, p. 46. — ³ l. c., p. 48, vgl. auch G. FELS, Z. f. Kristallographie **32**, 360, 1900. — ⁴ Über feste Lösungen, F. AHRENS, Sammlung chem.-techn. Vorträge. VI, 418, 1901. — ⁵ Atti R. Accad. d. Lincei XIII, 7, 329, 1904. — ⁶ Flüssige Kristalle, p. 154. — ⁷ Accad. Lincei. Rom 1902, 11, 185. — ⁸ Mineral. Centralblatt **24**, 513.

Mischung sich ausschließen, neue Argumente, er zeigt, daß auch die experimentellen Daten von E. BARCHET an der Sulfatreihe von Mg, Zn die Existenz zweier Doppelsalze beim Salzpaar (Mg, Zn) $\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ beweisen, demnach hält R. HOLLMANN seine frühere Ansicht, daß bei isomorphen Verbindungen z. B. in der Alaunreihe (vergl. p. 73) Doppelsalze möglich sind, aufrecht.

Es wendet R. HOLLMANN gegen die p. 49 erwähnte Ansicht E. BARCHETS ein, daß die aus seinen Versuchen gezogenen Schlüsse nicht bindend sind und daß sowohl die Versuchszahlen HOLLMANN'S,⁵ als auch die E. BARCHETS mit den theoretischen Betrachtungen übereinstimmen. Dagegen wendet sich E. SOMMERFELDT⁶ neuerdings gegen R. HOLLMANN.

Die Frage, ob Isomorphie Doppelsalzbildung ausschließt, halte ich nicht für entschieden. A priori ist diese RETGERSSche Ansicht (vgl. p. 49) nicht überzeugend und dürfte eher zwischen Doppelsalzen und Mischkristallen kein so fundamentaler Unterschied herrschen, als bisher angenommen wird. Es ist allerdings nicht entschieden, ob die HOLLMANN'Schen Doppelsalze allen Bedingungen, die an solche gestellt werden, namentlich betreffs der einheitlichen Natur in bezug auf Lösung und Kristallisation entsprechen; es handelt sich aber bei dieser Streitfrage doch mehr um eine mehr oder weniger präzise Definition der Doppelsalze.

R. HOLLMANN beschäftigt sich mit Spaltung wasserhaltiger Mischkristalle im Anschluß an früher (p. 68, 72, 73) erwähnte Arbeiten von H. W. BAKHUS ROOZEBOOM und W. STORTENBECKER¹ und von ihm selbst. Er kommt zur Aufstellung von 4 Gruppen und 15 Typen, welche namentlich für die Vitriolgruppe von Interesse sind.

(Zu p. 49.) G. T. PRIOR (Mineralog. Magazine 1903, 218) macht auf merkwürdige Beziehungen nicht isomorpher Mineralien in bezug auf das Molekularvolumen aufmerksam. So zeigen Mineralien von ganz abweichender Zusammensetzung, die oft nicht ein Element gemeinsam haben, fast dieselben Werte für das Molekularvolumen, dabei aber doch in ihren Achsenverhältnissen gewisse oft recht bedeutende Annäherung, falls sie in demselben Kristallsystem kristallisieren. Z. B.:

ZrSiO_4	Zirkon	$a:c = 1,06409$	M.-V. = 37
YPO_4	Xenotim	$a:c = 1,06187$	M.-V. = 41
FeS_2	Markasit	$a:b:c = 0,7662:1:1,2342$	M.-V. = 50
SrSO_4	Coelestin	$a:b:c = 0,7789:1:1,28$	M.-V. = 47

Zu p. 87.) Über das neue Mineral E. HUSSAKS Chalmersit als Beispiel der Isotypie vgl. F. RINNE, Centralblatt 1902, 207.

Zu Kapitel VII. Anknüpfend an die p. 95 erwähnte G. TSCHERMAKSche Regel bemerkt P. GROTH (l. c. p. 10):

»Nach der hier adoptierten Theorie muß die Kristallstruktur solcher Substanzen, welche aus drei oder sechs gleichartigen Atomen bestehen, Al_2O_3 , CaCO_3 , etc. ein aus Drei- bzw. Sechspunkten aufgebautes Punktsystem enthalten, dadurch wird das häufige Vorkommen trigonaler bzw. hexagonaler Formen erklärlich.

Topische Achsenverhältnisse. Um von den üblichen kristallographischen Achsenverhältnissen $a:b:c$ zu den topischen ψ , χ , ω überzugehen, das heißt, um letztere aus ersteren zu berechnen, hat man

$$\begin{aligned}\chi &= a \psi \\ \omega &= c \psi\end{aligned}$$

Im monoklinen System wird

$$\psi = \sqrt[3]{\frac{V}{ac \sin \beta}}$$

¹ Centralblatt f. Mineralogie, Stuttgart 1904, 513, vgl. Z. f. phys. Chem., L, 1904. —
² Centralblatt f. Mineralogie 1904, 641. — ³ Zeitschr. f. phys. Chem., L, 1904, 567.

wo bei V das Molekularvolum, β der schiefe Achsenwinkel ist. Bei rhombischen Kristallen ist

$$\psi = \sqrt[3]{\frac{V}{ac}}$$

Bei regulären wird

$$\chi = \psi = \omega = \sqrt[3]{V}$$

Die Literatur siehe bei: G. KRAUS und MEZ, Zeit. f. Krist. **34**, 1991, 391. P. GROTH, Einl. in d. Chem. Krist. p. 26, 1904. C. VIOLA, Grundriß d. Kristallographie p. 336, 1904.

Zu Kap. IX. Schmelzpunkte, Schmelzwärmen der Mineralien. (p. 99.)

Schmelzpunkte der Mineralien. A. BRUN¹ hat neuerdings mittelst kalorimetrischer Methode und Berechnung den Schmelzpunkt von Wollastonit mit 1366°, eines Olivines vom Dreiser Weiher mit 1730°, des Leucits mit 1500°, des Albits mit 1177°, des Anorthits von Japan mit 1490° bestimmt.

Er operiert mit Kristallen und nimmt als Schmelzpunkt den Punkt an, bei welchem ein vertikaler Platinstift in die geschmolzene Masse eindringt. Früher schon machte ich² darauf aufmerksam, daß große Kristalle wegen der hohen Schmelzwärme (J. L. VOGT, l. c. II) und geringen Wärmeleitfähigkeit nicht zur Bestimmung des Schmelzpunktes geeignet sind und daß man unbedingt Pulver nehmen müsse, was durch A. BRUNS Versuche bestätigt wird, da er selbst nun findet, daß zwischen beiden Bestimmungen große Unterschiede sind.

Es wird von ihm und andern Autoren (neuerdings auch von ARTH. DAY und E. T. ALLAN,³ welche für künstlichen Anorthit 1550° als Schmelzpunkt erhielten) der Punkt als Schmelzpunkt angesehen, bei welchem volle Flüssigkeit beobachtet wird und den man als technischen Schmelzpunkt (p. 99) bezeichnen kann. Der wirkliche Schmelzpunkt ist aber der Übergangspunkt der Kristallphase in die amorphe isotrope und bei diesem Übergangspunkte ist in vielen Fällen (z. B. Anorthit, Leucit) der Schmelzpunkt um 100° bis 150° höher.⁴ Nach Angabe A. BRUNS findet bei den früher erwähnten Mineralien Abschmelzen der Kanten bei jenen niederen Temperaturen statt, die ungefähr J. L. VOGTs und meinen Schmelzpunkten entsprechen.

Seinen Olivin-Schmelzpunkt und den des Anorthits und Leucits betrachte ich als viel zu hoch, denn diese waren im Fourquignon-Ofen flüssig zu erhalten, bei Temperaturen, bei welchen Nickel noch nicht schmolz. Ich glaube daher, daß der Olivinschmelzpunkt 1400° und der Anorthitschmelzpunkt 1300° nicht überschreiten kann, falls etwa meine bisherigen Punkte etwas zu niedrig sein sollten.

Interessant ist die Bestätigung unserer Angaben p. 9,⁵ daß der Schmelzpunkt der Gläser weit niedriger ist als der der Kristalle, ebenso fand A. BRUN wegen der Unterkühlung die Erstarrungspunkte weit niedriger als die Schmelzpunkte, wie dies p. 130 mitgeteilt ist.

Spezifische Wärme der Silikate. In Ergänzung der p. 100 gegebenen Daten verweise ich auf J. L. VOGT, Silikatschmelzlösungen II, p. 37 und auf die dort angegebene Literatur. Nach diesem Autor läßt sich für die meisten festen

¹ Archiv des sciences phys. et natur. de Genève, Dez. 1904. — ² TSCHERMAK, min.-petr. Mitt. 1903, Bd. 22. — ³ Amer. Journal of sc. Februar 1905. ⁴ Bei Orthoklas, Leucit, vollzieht sich z. B. dieser Übergang, ohne daß das Mineral merklich weich wird. — ⁵ Silikat-schmelzen I, Sitz-Ber. W. Akad. 1904, Februarheft, Bd. 113.

Körper die wahre spezifische Wärme bei einer bestimmten Temperatur t (t von 0° gerechnet) durch die Formel

$$c = \alpha + \beta t + \gamma t^2$$

ausdrücken, worin α die spezifische Wärme bei 0° und β und γ positiv sind, γt^2 ist gegenüber βt klein. Ich verweise auch nach J. L. VOGT auf ältere Angaben von P. ÖBERG (aus den Abhandl. der Stockholmer Akadem. 1885) bezüglich Malakolith und Anorthit, für welche sich die Werte 0.192 resp. 0.197 ergaben. J. L. VOGT schließt aus dem vorhandenen Material, daß die mittlere spezifische Wärme der Ca-, Mg-, Fe-, Al_2 -Silikate im festen Zustande annähernd 45% höher für $1200-0^{\circ}$ als für $100^{\circ}-0^{\circ}$ ist. Aus ROBERTS-AUSTEN¹ und den p. 156 erwähnten Untersuchungen von C. BARUS schließt VOGT, daß die spezifische Wärme annähernd nach einer geraden Linie steigt, also nach der Formel $C = \alpha + \beta t$. Was die spezifische Wärme oberhalb des Schmelzpunktes anbelangt, so ist sie etwas größer als unterhalb desselben, was durch die p. 100 erwähnten Versuche bestätigt wird.

Die spezifischen Wärmen einer Anzahl von Mineralien in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur hat G. LINDNER gemessen.² Die spezifischen Wärmen nehmen bei den meisten Mineralien mit der Temperatur zu, eine Ausnahme bilden Cerussit und Baryt. Wichtig sind namentlich folgende Zahlen:

	50°	250°
Adular	0,1835	0,2140
Topas	0,2097	0,2509
Andalusit	0,1684	0,1861.

Über den Ausstrahlungs-Exponenten der Silikate siehe J. L. VOGT, l. c., p. 50.

Schmelzwärmen der Silikate (p. 100). J. L. VOGT (l. c. II, p. 32) berechnet die latente Schmelzwärme q aus der totalen Schmelzwärme W , der mittleren spezifischen Wärme c_{t-0} zwischen der Schmelztemperatur t und 0° , und aus der mittleren spezifischen Wärme $c_{t'-t}$ zwischen t' und t

$$W = t \cdot c_{t-0} + q + (t' - t) c_{t'-t}.$$

Dabei nimmt er für W die Angaben R. AKERMANNs, vergl. p. 100, doch sind diese den Ausführungen J. L. VOGTs³ zufolge (l. c., p. 33) keineswegs als einwandfrei zu betrachten, so daß J. L. VOGT selbst kein Gewicht auf Unterschiede bis zu 15 cal. legt; die gröberen Unterschiede der Schmelzwärmen sind allerdings nicht durch Beobachtungsfehler hervorgerufen, aber sie sind doch recht unsicher, obgleich die von R. AKERMAN untersuchten Silikate wenigstens zum großen Teile kristallin erstarrten. Noch unsicherer aber ist die Berechnung der latenten Schmelzwärme wegen der unsicheren Bestimmung des Schmelzpunktes (der bei verschiedenen Beobachtungen um mehr als 100° schwankt) und der Erstarrungspunkte in J. L. VOGTs eigenen Versuchen. Ich kann daher die erhaltenen Zahlen nur als ganz approximative gelten lassen und glaube, daß die Fehler, die J. L. VOGT selbst zugibt, noch mehr als ± 15 bis 20% betragen können.

Bezüglich der Schmelzwärme des Diabases, die C. BARUS bestimmte, kam ich p. 156 in Übereinstimmung mit G. TAMMANN zu dem Resultate, daß sie zu niedrig bestimmt wurde, sie ist vielleicht 2—3 mal so hoch, J. L. VOGT⁴ gelangt zu dem Resultat, daß sie fünfmal so hoch sein müsse, was aber ganz willkürlich ist und noch willkürlicher ist es, auf Grund solcher beliebig angenommenen Zahlen für Diabas, theoretische Spekulationen aufzustellen.

¹ Aus den Ausführungen p. 156 geht aber die geringe Genauigkeit dieser Angaben hervor. — ² Sitz.-Ber. d. phys.-med. Soc., Erlangen 34, 217. — ³ Silikatschmelzlösungen II, p. 54, 70. — ⁴ l. c., p. 210.

Erstarrungskurven der Silikatgläser.

J. L. VOGT hat die ebenso wichtige als schwierige Aufgabe unternommen, die Abkühlungskurven einiger Silikate zu studieren.

Nach meinen Erfahrungen ist diese in der Chemie sonst sehr erfolgreiche Methode bei den Silikaten mit großen Schwierigkeiten und bedeutenden Fehlern verbunden; diese resultieren hauptsächlich durch die Unterkühlung und durch den Mangel an Rühren, dann dadurch, daß es schwer ist, in so kurzer Zeit (74 Minuten) eine homogene kristallinische Masse zu erzielen. Es kann sich, wie ich auch aus meinen zahlreichen Versuchen zur Synthese der Pyroxene¹ weiß, leicht bei rascher Abkühlung an einer oder der anderen Stelle ein Mineral der Olivengruppe, seltener hexagonales Kalksilikat abscheiden, in allen Fällen auch etwas Glas; wo etwas eisenhaltige Verbindungen vorhanden sind, ist bei rascher Abkühlung Magnetitbildung unvermeidlich. J. L. VOGT hat, um Beobachtungsfehler zu vermeiden, große Quantitäten angewendet. Meiner Ansicht wäre es aber in diesem Falle notwendig gewesen, mehrere Pyrometer an verschiedenen Stellen der Schmelze, welche 15—20 kg Gewicht hatte, einzusetzen, da verschiedene Teile der Schmelze verschiedene Temperatur haben.

Die Silikate wurden aus Mischungen von Carrara-Marmor und Quarzsand oder Dolomit, Marmor und Kaolin erhalten. Sehr befremdend ist es nun, daß die Abkühlungskurve des Diopsides bei 1330°, also zirka 60—100° über dem Schmelzpunkt, horizontal verläuft, was offenbar der Erstarrung der äußeren Schicht zuzuschreiben ist. Der Schmelzpunkt (richtiger Erstarrungspunkt) ist nach J. L. VOGT der Inflexionspunkt des konkaven und des konvexen Teiles unterhalb 1200°. In der Zeichnung J. L. VOGTs ist jedoch derselbe kaum merkbar, hier sollte doch eine mehr horizontale Strecke sich zeigen.

Dieser Punkt ist auffallend niedrig, denn nach meinen Beobachtungen,² welche alle eher zu niedrig sind im Vergleiche mit denen anderer Forscher, liegt der Schmelzpunkt des Diopsides bei 1255—1265°, es wäre also hier eine Unterkühlung von 60° vorhanden. Offenbar sind die Temperaturen in den verschiedenen Teilen der Masse wegen der zonenartigen Erstarrung auch sehr verschieden gewesen.

Sehr merkwürdig ist es auch, daß J. L. VOGT das Produkt als kristallin und dabei als aus Skeletten bestehend bezeichnet, während nach meinen Erfahrungen bei Diopsiden, doch, wenn Skelette sich bilden, die Schmelze nie ganz glasfrei ist, besonders wenn nicht langsam gekühlt wird. Wo Skelette vorhanden sind, sieht man immer auch Glas. Auch ist offenbar die Schmelze nicht in allen ihren Teilen untersucht worden, sondern nur einzelne Partien.

Andere Versuche J. L. VOGTs an Silikaten stehen im Widerspruch mit meinen Beobachtungen der Silikate unter dem Mikroskop. Doch scheint mir hier nicht der Ort, in eine Polemik einzugehen, ich bemerke indessen, daß ich insbesondere seinen Kristallisationsendpunkt nicht als Gefrierpunktserniedrigung ansehe, da die Hypothese VOGTs p. 69, daß die Kristallisation mit der Ausscheidung einer eutektischen Mischung schließt, im allgemeinen nicht zutrifft, wie eben jene Beobachtungen zeigen; J. L. VOGT vernachlässigt auch die Unterkühlung.

So wertvoll die Versuche sind, so kann ich sie doch wegen der erwähnten Vorbehalte nicht als einwandfrei gelten lassen, und sie berechtigen nicht, eine ganze Theorie der Silikatschmelzen, die (vgl. p. 125, 129) mit den Beobachtungen in der Natur häufig im Widerspruch steht,³ aufzustellen, wobei sich stets eine Tendenz zu Analogieschlüssen und frühzeitigem Generalisieren zeigt, welche ich für schädlich halte.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes flüssiger Silikate durch die

¹ C. DOELTER, N. Jahrb. f. Min. 1884, II, 51. — ² C. DOELTER, Sitz.-Ber. W. Akad. 1904, Bd. 113, p. 500, Juliheft. — ³ C. DOELTER, Centralblatt für Mineralogie, 1905, p. 144.

Schmelzpunkterniedrigung (vgl. p. 138) ist daher unsicher wegen der Unsicherheit der Bestimmung von T und q . Die Formel J. H. VAN'T HOFFS (p. 19) ist daher aus praktischen Rücksichten hier zumeist vorläufig noch nicht anwendbar wegen der großen Fehlerquellen. — Übrigens hat J. L. VOGT selbst Fehler bis zu 90° zwischen seiner Berechnung und Beobachtung angegeben, das sind bei 300° Erniedrigung zirka 30⁰/₀. Die Übereinstimmung einzelner Zahlen kann auch zufällig sein.¹

Über Abhängigkeit der K. G. von der Temperatur bei Stoffen von geringer K. G. siehe W. BORODOWSKY (Z. f. phys. Chem. XLIII, 1903, 75). Wichtig für uns ist namentlich der von ihm gezeigte Einfluß der Rohrweite.

Mischkristalle von Orthoklas und Plagioklas (p. 64). Bezüglich der Erstarrung der isomorphen Mischkristalle aus Schmelzen kommt meiner Ansicht nach möglicherweise auch die Kristallisationsgeschwindigkeit in Betracht, dies gilt namentlich auch für die Feldspate. Anorthit und Labrador, die zuerst kristallisieren, haben große Kristallisationsgeschwindigkeit, während die des reinen Albites in trockenen Schmelzen Null ist, aber auch bei Mitwirkung von Wasser und Mineralisatoren ist die des ersteren Silikates weit größer. Was die Erstarrungstypen von Mischkristallen — Orthoklas, Albit, Anorthit — betrifft, welche also isodimorphe wären, so sollten bei ihnen den Ausführungen p. 63 zufolge bei Plagioklas-Orthoklas Mischungen der Typen IV oder V H. W. ROOZBOOMS auftreten. Versuche liegen nicht vor. J. L. VOGT stellt Berechnungen und theoretische Betrachtungen darüber an. Ich lege diesen weniger Wert bei, weil nirgends ein Beweis dafür zu finden ist und es schwer zu sagen ist, ob die Berechnungen richtig sind oder nicht, gerade hier wären aber experimentelle Untersuchungen möglich und sehr wünschenswert. Die Beziehungen zwischen Einsprenglings-Plagioklasen erster Generation und den Plagioklasen der Grundmasse scheinen keine so einfachen zu sein, als oft angenommen wird.

Als recht wahrscheinliches Resultat liegt das vor, was F. BECKE in J. L. VOGTS Silikatschmelzen II, 187 sagt: »Daß man die Zonenfolge am Plagioklas in der Regel nur bis zum Orthoklas verfolgen kann, liegt daran, daß in der Regel K-Feldspat vorhanden ist, der sich im Rest anreichert und zuletzt gleichzeitig mit dem Rest von Plagioklassubstanz kristallisiert. Dieser Rest von K-Feldspat nimmt dann, wie man in den Perthiten und Anorthoklasen sieht, auch einen Teil Na (und Ca) mit und verhindert, daß der zuletzt sich ausscheidende Plagioklas sehr Na-reich ist.«

Auch bei den Experimentaluntersuchungen machte ich die Beobachtung, daß bei Zusammenschmelzen von Albit oder Orthoklas mit irgend einer Ca-haltigen Verbindung erstere stets kleine Mengen von Ca an sich reißen; während die K.-G. ersterer sehr gering ist, wird sie schon durch Aufnahme von kleinem Ca-gehalt beträchtlich größer und man erhält Albite oder Orthoklase, in ganz Ca-freien Schmelzen jedoch nicht. Ich schließe daraus, daß bei dem Unterschiede zwischen Feldspaten als Einsprenglingen und solchen der Grundmasse, wie auch z. T. bei der Zonenbildung, die K.-G. eine Rolle spielt.

Versuche mit Albit und Anorthit (auch Anorthit-Orthoklas) wären notwendig, um zu eruieren, ob in Fig. 18, p. 67 die Schmelzpunktintervalle und die Unterschiede p q groß sind, bei Albit, Anorthit dürften sie allerdings nach den theoretischen Ausführungen J. L. VOGTS recht bedeutend sein.

C. LANE will gar die eutektische Regel auf die isomorphen Verbindungen Albit und Anorthit ausdehnen, das Eutektikum soll $Ab_2 An_3$ sein (Journ. of geology XII, 1903, 2, 82).

(Zu p. 105.) Bezüglich der Kristallisationsgeschwindigkeit und des Kristallisationsvermögens hat noch G. TAMMANN (Z. f. Elektrochemie 10, 532

¹ Vergl. C. DOELTER, Silikatschmelzen I u. II; Sitz.-Ber. Wien. Akad, 113, 177 u. 496, 1904.

4)) bemerkt, daß bei Stoffen, deren maximale Kristallisationsgeschwindigkeit geringer als 3 mm. pro Minute ist (zu diesen gehören wohl die Silikate), das kontale Stück im Temperaturintervall *C* (Fig. 34) zu einem Punkt zusammenimpft. Im Gebiete *D* kann nach ihm bei Stoffen von großer K.-G. das Kristallisieren explosionsartig vor sich gehen.

Bei der Entglasung kann, wenn die K.-G. sehr groß ist, die Temperatur, bei der die entwickelte Kristallisationswärme sehr beträchtlich steigen, sogar um 100°. Z. B. erglüht Na_2SiO_3 , dessen Kristallisationswärme bei 20° 29 cal pro mm beträgt. Vielleicht kann diese Kristallisationswärme zur Wiederholung eines vulkanischen Ausbruches ebenfalls beitragen. Auch die Korrosion wird dadurch verursacht (p. 141). Von der Form der Viskositätskurve und der Lage der Kurve des spontanen K.-V. zu ersterer hängt es ab, ob man einen Faden in der Weise wie Glas zu dünnen Fäden ausziehen kann.

Vergleiche von Mineralien und ihren Gläsern. Bei den in den Titeln IX—XII erwähnten Versuchen und Bestimmungen wird z. T. mit Mineralien, z. T. mit Gläsern experimentiert. Letztere zeigen allerdings andere Eigenschaften als erstere, aber wenn aus einem Glas eine kristallinische Masse entstanden ist, so wird man zumeist zwischen beiden, nämlich dem Umschmelzungspunkt des Glases und dem des Minerals, keinen Unterschied finden, obgleich Unterschiede existieren, die man vielleicht durch die Anwesenheit kleiner ungeschmolzener Mineralpartikelchen, die als Keime wirken, erklären könnte. Bei analytischen Versuchen mit Gläsern sollte sehr auf das Rühren Bedacht genommen werden, worauf bei vielen Synthesen, auch bei jenen von J. MOROZEWICZ (42) nicht geachtet wurde, so daß bei ihnen die Garantie, ob jene Reaktion, theoretisch eintreten soll, sich wirklich vollzog, fehlt; diese bezieht sich eigentlich auf Versuche mit großen Mengen, da hier, wenn nicht gerührt wird, Ungleichheiten in der Masse auftreten müssen, auch kann von einzelnen Beispielen, z. B. wo Quarzsand zur Herstellung der Schmelze angewendet wird, einiges ungeschmolzen bleiben. Bei Mineralien ist als Fehlerquelle die Verunreinigung derselben heranzuziehen, bei gehöriger mechanischer Trennung läßt sich diese auf ein Minimum herabsetzen, allerdings gibt es auch solche, die nie rein herzustellen sind. Der Einfluß auf die Schmelzpunkte ist aber hier, wie die Versuche zeigen, bei kleinen Verunreinigungen gar nicht merkbar. Jedem macht sich der Fehler bei Synthesen weniger fühlbar als bei analytischen Untersuchungen.¹ Ganz ungerechtfertigt sind daher die Bemerkungen J. MOROZEWICZ',² der wegen kleiner Unreinheiten des Materials Angaben von B. VUKITS (Centralblatt f. Mineralogie 705 u. 739) bezüglich der von ihm aufgestellten Gesetze eifelt und an die Synthesen z. T. ganz übertriebene Forderungen stellt, wie beispielsweise jede Mineralbestimmung auf dem Wege der mikroskopischen Untersuchung als unmöglich und die mikroskopische Physiographie als illusorisch erscheinen lassen würden. Wollte man denselben Maßstab an die verdienstvollen Versuche J. MOROZEWICZ' stellen, so müßte man zu ähnlichen Konsequenzen kommen, denn die Art der Untersuchung ohne Rühren ist der Mangel der Beobachtung der sich abspielenden Vorgänge, da die Tiegel der Fabrik bei seinen Versuchen durch Wochen sich selbst überlassen waren, deren Zustand gewiß bemängelt werden. Übrigens hat derselbe Autor ebenfalls die ihm verworfene optische Untersuchungsmethode, z. B. zur Bestimmung einer Schmelze als Rhyolit, die recht zweifelhaft ist, angewandt.

Der Mangel an Rühren weist von vornherein auf Ungleichheit der chemischen Zusammensetzung während des Schmelzprozesses und muß daher die Analyse einzelner Teile nicht unbedingt für das Ganze gelten; auch ist die Reinheit der

¹ Vgl. C. DOELTER: Über den Wert der Mineralanalysen. Mitt. d. naturw. Vereins f. Wien, Graz, 1878. — ² Centralblatt f. Mineralogie 1905, No. 5.

von ihm analysierten und dargestellten Mineralien nicht erwiesen, ohne daß ich deshalb den Wert seiner Arbeit heruntersetzen möchte. Jede Experimentaluntersuchung hat wie jede andere chemisch-physikalische Arbeit ihre Beobachtungsfehler, die aus ihnen abgeleiteten Gesetze sind daher auch keine strenggültigen, sondern nur angenäherte. Man wird in jedem speziellen Falle die Beobachtungsfehler zu prüfen haben, ist aber nicht berechtigt, wegen kleiner Abweichungen den Wert einer Arbeit überhaupt zu verneinen. — Bezüglich der Ausscheidungsfolge und der Schmelzpunktniedrigung von Mineralien J. L. VOGTS ist zu bemerken, daß es sich bei den Arbeiten J. L. VOGTS nicht um die Mineralien, sondern um ihre Gläser handelt, gerade aber diese differieren, wie neulich auch A. BRUN gezeigt hat (p. 245), in den Schmelzpunkten stark von den kristallisierten Phasen.

J. L. VOGT hat auch Berechnungen der eutektischen Mischungen und des Schmelzpunktes derselben angestellt als mathematische Funktionen von Schmelzpunkt T und Schmelzwärme q der Mineral-Komponenten. Ich gehe aber auf diese nicht ein, da meiner Überzeugung nach bei der Unsicherheit der Bestimmung von T und q eine Berechnung vorläufig noch wenig Wert hat; es treten bei Silikatschmelzen Spaltungen, Additionsprodukte und Reaktionen auf, anderseits namentlich Bildung von isomorphen Mischkristallen, wodurch die Kurven auch theoretisch stark verändert werden, sie dürften, wie es auch die Erfahrung zeigt (p. 134), oft recht flach sein, es dürften auch Fälle, wie sie R. KREMANN¹ für organische Stoffe zeigt, eintreten. Hier ist alles experimentell zuerst noch festzustellen, ehe wir an die theoretische Erklärung schreiten; die Hauptsache ist, neue Experimental-Methoden zur Eruierung der eutektischen Kurve und der Löslichkeitsbestimmung in Silikatschmelzen ausfindig zu machen, um auf Grund neuer Beobachtungen die Theorie zu begründen.

Was die eutektischen Mischungen anbelangt, so hatten in letzter Zeit M. VUČNIK und H. H. REITER auf meine Veranlassung einige theoretisch berechnete eutektische Mischungen J. L. VOGTS experimentell dargestellt, ohne die Eutektstruktur zu erhalten. Trotzdem dürften einzelne dieser berechneten einfachen Mischungen, z. B. Olivin-Magnetit, ungefähr richtig sein, denn sie stimmen auch mit meinen Schmelzpunktbestimmungen überein. Wie wir aber p. 132 sahen, hat die eutektische Mischung für die Ausscheidungsfolge nur einen sehr begrenzten Wert, weil noch andere Faktoren von großem Einfluß sind.

Zu Kapitel XII, p. 208. Was die Volumänderungen bei Lösung von Mineralien in Silikaten anbelangt, namentlich bei verschiedenen Drucken, bemerkt H. W. ROOZEBOOM, daß unsere Kenntnisse in dieser Hinsicht Null sind, dennoch wäre es nicht ausgeschlossen, daß die Silikate sich je nach der Konzentration und der Temperatur mit Ausdehnung oder mit Kontraktion lösen; ersteres wäre in der Nähe der Schmelztemperatur der Fall.

Bezüglich der Korrosion, welche die Bestandteile erster Generation bei Ergußgesteinen (Quarz, Leucit, Olivin) oft zeigen, entsteht sie teilweise durch die Änderung des Druckes, indem durch Verminderung desselben das Magma flüssig wird und die schwer schmelzbaren Bestandteile teilweise löst. H. W. ROOZEBOOM,² schließt hieraus, daß bei hohem Druck die Löslichkeit der Silikate im allgemeinen eine geringere ist. Für Wasser wissen wir aber, daß sie eher um einen allerdings geringen Bruchteil größer ist.³ Eine derartige fragliche Annahme ist aber nicht nötig, da die Korrosion durch das Magma bei Druckverminderung sich durch die Erniedrigung des Schmelzpunkts der Grundmasse erklärt; die nun flüssig gewordene Grundmasse oder die leichter schmelzbaren Bestandteile lösen unter geringerem Druck die schwerlöslichen, vergl. p. 149.

¹ Sitz.-Ber. W. Akad. 113, 1904. — ² Heterogene Gleichgewichte II, p. 410. — Vergl. die Versuche F. PFAFFS und G. SPEZIAS, p. 209.

Zu Kapitel XII. Die Ausscheidungsfolge unter Druck. Nach H. W. ROOZEBOOM nimmt die Temperatur (T) auf der eutektischen Kurve bei Druckerhöhung zu oder ab, $\frac{dT}{dp}$ wird positiv oder negativ, je nachdem das Eutektikum unter Ausdehnung oder Kontraktion schmilzt. Für die Silikate wird wohl bei Schmelzen ersteres der Fall sein. Er bespricht weiter die Konzentrationsänderung auf der eutektischen Kurve. Wählt man einen Fall, in dem die Löslichkeit beider Komponenten durch Druck (p) erniedrigt wird, so liegt der eutektische Punkt bei größerem Druck höher. Man kommt für diesen Fall zu dem Satz: »Der Gehalt der eutektischen Lösung nimmt bei steigendem Druck in bezug auf diejenige Komponente zu, deren T, p -Kurve einen kleineren Wert für $\frac{dT}{dp}$ aufweist als die andere.« Bezüglich der Richtung der eutektischen Kurve sagt H. W. ROOZEBOOM (l. c. p. 421): »Der Wert von $\frac{dT}{dp}$ auf der eutektischen Kurve ist positiv oder negativ, je nachdem die p, x -Kurven auf den Lösungsflächen¹ beider Komponenten in der Nähe der Kurve sich bei steigendem oder bei sinkendem Drucke begegnen; ersteres findet statt, wenn die Löslichkeit beider Komponenten mit steigendem Druck abnimmt oder die Abnahme bei der einen stärker ist als die Zunahme bei der anderen; letzteres findet statt, wenn die Löslichkeit beider Komponenten mit steigendem Druck zunimmt oder die Zunahme bei der einen stärker ist als die Abnahme bei der anderen.« (Vergl. auch J. J. VAN LAAR, Zeitschr. f. physik. Chem. **15**, 483 [1894]).

Diese Betrachtungen über die Änderungen der Konzentration der eutektischen Lösungen gestatten die von R. BUNSEN angeregte Frage, inwieweit der Druck eine Änderung in der Reihenfolge der Ausscheidung bewirken kann, zu behandeln. Diese Änderung der Ausscheidungsfolge hängt ausschließlich von der Änderung der Konzentration der eutektischen Lösung ab. H. W. ROOZEBOOM (l. c. p. 429) nimmt als Beispiel einen Druck von 10 000 Atm. an, was einer Schicht von ca. 37,5 km entsprechen würde. (In Wirklichkeit ist dieser Wert bei der Erstarrung der Tiefengesteine viel zu hoch gegriffen und wäre auf $\frac{1}{5}$, bis vielleicht auf $\frac{1}{3}$, zu reduzieren.) Er nimmt ferner an, daß die Schmelzpunktniedrigung pro Mol.-Prozent 5° sei. Auch diesen Wert kann ich nicht gelten lassen, da die durchschnittlich beobachtete Erniedrigung ja kaum die Hälfte beträgt, meistens ist ja diese ganz gering. Man sieht daher, daß die theoretischen Schätzungen für die natürlichen Verhältnisse quantitativ nicht ganz passen. Nehmen wir sie aber mit H. W. ROOZEBOOM trotzdem an, so erhalten wir pro 10 000 Atm. eine Verschiebung des eutektischen Punktes um 10° , was von der Schmelzpunktserhöhung durch Druck abhängig ist; wir kämen schließlich zu dem Resultate, daß für alle Konzentrationen, die zwischen denjenigen des Eutektikums bei 10 000 Atm. und des Eutektikums bei 1 Atm. liegen, bei abnehmender Tiefe statt des zuerst in der größten Tiefe ausgeschiedenen Gemengteiles A in geringer Tiefe sich die Komponente B zuerst abscheidet. Wenn über die Temperatur mit der Tiefe zunimmt, so wird die Reihenfolge dieselbe bleiben, wenn die Temperatur weniger rasch zunimmt als die eutektische Temperatur, die dem Druck dieser Tiefe entspricht.

Im anderen Falle jedoch beginnt die Kristallisation auf der Oberfläche, die Kristalle sinken nach unten, werden resorbiert, bewirken Temperaturenniedrigung der tieferen Schichten und bereiten also auch deren Erstarrung vor; dadurch würde natürlich auch Differentiation eintreten. Die Tatsache, daß man meistens keinen Unterschied in der Reihenfolge bei verschiedenem Druck be-

¹ Über Lösungsflächen siehe H. W. ROOZEBOOM, l. c., p. 79, 125, 394.

obachtet, erklärt H. W. ROOZEBOOM dadurch, daß die Umkehrung nur in einem bestimmten Konzentrationsintervalle stattfindet.

J. L. VOGT¹ ist neuerdings der Ansicht, daß der Druck auf das Eutektikum, daher auch auf die Kristallisationsfolge, nur von sehr geringem Einfluß ist, da der Einfluß des Schmelzpunkts kein großer ist.

Seiner Ansicht nach hat man früher eine fünfmal zu kleine Schmelzwärme mit steigendem Druck angenommen, daher eine fünfmal zu große Steigerung des Schmelzpunkts durch Druck. Die Steigerung macht nur 0,005° C. für 1 Atmosphäre aus. Da die Schmelzpunkte durch Druck nur wenig geändert werden, ebenso die latente Schmelzwärme und die Krümmung der Schmelzkurve, so würde der Druck nur geringen Einfluß auf das Eutektikum haben, und dasselbe gilt dann auch für die Kristallisationsfolge. Man sieht, daß diese Ansicht mit der H. W. ROOZEBOOMS im Widerspruche steht.

J. L. VOGT bestätigt daher meine p. 150 ausgesprochene Vermutung, daß der Wert für $\frac{dT}{dp}$ zu hoch gegriffen sei. Ob allerdings der von C. BARUS gefundene Wert in so hohem Maße unrichtig ist, daß er, wie J. L. VOGT meint, nur ein Fünftel des früher angenommenen Wertes beträgt, ist noch zu beweisen, um so mehr als die Bestimmungen der Kristallisationswärmen von G. TAMMANN (p. 101) viel niedrigere Werte als die J. VOGTS ergeben.

Wir sehen daher, daß J. L. VOGT und H. W. ROOZEBOOM, obgleich beide von denselben theoretischen Gesichtspunkten ausgehen, doch zu verschiedenen Resultaten gelangen. Nun ist aber dieser theoretische Gesichtspunkt, nämlich das Verhältnis des Gemenges zu der eutektischen Mischung, wie wir sahen, durchaus nicht allein maßgebend; wir müssen uns daher nur an die Tatsachen halten und diese zeigen, daß die bei gewöhnlichem Atmosphärendruck erstarrten Gesteine im allgemeinen dieselbe Erstarrungsfolge zeigen, wie die unter höherem Druck erstarrten. Es kann dies davon herrühren, daß die wichtigsten Faktoren, die wir bei der Ausscheidung als maßgebend kennen lernten, unter beiden Bedingungen dieselben sind. Es kann auch von Einfluß sein, daß der Druck, unter dem die Erstarrung der Tiefengesteine stattfindet, überhaupt kein hoher ist und daß das Konzentrationsintervall, in welchem die Änderung stattfindet, dann sehr klein ist, immerhin wäre eine solche nicht ganz unmöglich.

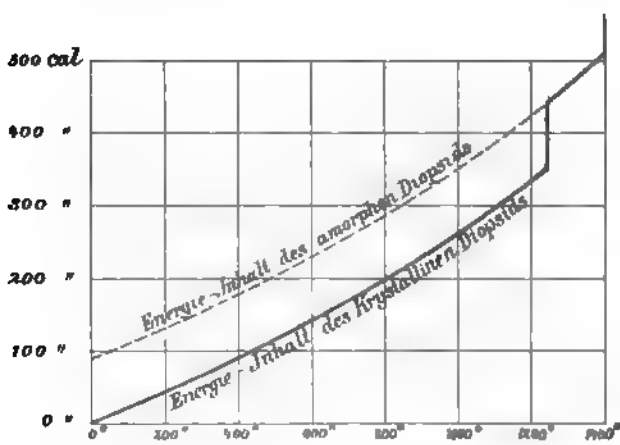


Fig. 66.

Zu Kapitel XIV. p. 148. Ähnliche Ideen wie F. BECKE über die Lagerung der Magmen im Erdinneren äußert G. PRIOR, Mineral Magazine Bd. 61, 1903, p. 228.

Die Energieisobaren des Diopsids hat J. H. L. VOGT¹ nach den Bestimmungen R. AKERMANNS dargestellt und mit Benutzung der Angabe G. TAMMANN'S (p. 156) ein Diagramm gegeben (siehe Fig. 66). Von 0—1225° steigt die spezifische Wärme für die

¹ Gesellschaft der Wissenschaften Christiania, Sitzung v. 28. Sept. 1904; nach einem Auszug in d. Chemiker-Zeitung v. 19. Okt. 1904.

amorphe, wie für die kristallisierte Phase gleich stark. (Hierbei sind aber die früher erwähnten Fehlerquellen der Bestimmung der Schmelzwärme und der Schmelzpunkte zu berücksichtigen und kann daher das Diagramm nur als angenähertes gelten.)

Zu Kap. XIV, p. 149. Bezüglich der Vorgänge bei Abkühlung eines Weltkörpers gelangen M. LOEWY und PUISEUX vom astronomischen Standpunkt zu ähnlichen Resultaten wie G. TAMMANN (C. R. 1905, 192), während H. LEDUC (ibidem, p. 900) darauf aufmerksam macht, daß bei der chemischen Verschiedenheit des Magmas der Verlauf ein anderer sein könnte.

Zu Kap. XV. **Kristalline Schiefer.**

In diesem Werke wurde von den verschiedenen Hypothesen der Schieferentstehung nur auf die der Bildung der kristallinen Schiefer durch Dynamometamorphose eingegangen, weil nur diese bisher durch physikalisch-chemische Methoden behandelt wurde. Die anderen Entstehungsarten, welche zur Bildung der einschlägigen Gesteine führen können, wie die Kontaktmetamorphose, welche gewiß auch von Wichtigkeit ist, dann E. WEINSCHENKS Piezokristallisation u. a. fußen auf rein petrographischen und geologischen Betrachtungen und konnten daher hier nicht in Betracht kommen. Bei der Kontaktmetamorphose wäre die experimentelle Methode auf physikalisch-chemischer Grundlage durchführbar. Es fehlt auch z. T. die chemisch-analytische Vorarbeit, obgleich in dieser Hinsicht durch K. DALMER u. a. wichtiges geleistet wurde.

Zu p. 158. O. LEHMANN¹ sieht in den Translationen einen völlig unantastbaren Beweis der Plastizität der Kristalle. Mit diesen Translationserscheinungen steht auch die künstliche Zwillingsbildung in Verbindung. Von Wichtigkeit ist auch die Transkristallisation E. HAGENBACHS: Zwei Eiskristalle, welche man miteinander in innige Berührung bringt, lassen sich zu einem einzigen homogenen Kristall zusammenschweißen, falls sie genau parallel sind. Ähnliches dürfte nach O. LEHMANN bei den Versuchen von W. SPRING sich geltend gemacht haben, die früher erwähnt wurden (p. 162).

W. SPRING hat auch Versuche bezüglich der Schieferstruktur mit Ton ausgeführt, wobei sich herausstellte, daß Schieferung keine bloße Druckwirkung ist. Verschiedene Substanzen verschweißen sich verschiedentlich. Die Partien verschiedener Festigkeit ordnen sich parallel jener Richtung, nach der Ausdehnung möglich ist. (Annal. soc. géol. Belg. 1902, **29**, 49.)

W. SPRING bemerkt, daß wenn der auf einen Stoff ausgeübte Druck eine bestimmte Grenze überschreitet, statt Kontraktion Dilatation stattfindet. Körper nehmen unter höherem Druck die Beschaffenheit von Flüssigkeiten an, Druck würde bei Doppelsalzen die Rolle einer Temperaturerhöhung spielen und die Umwandlung polymorpher Phasen erleichtern. (Bull. Ac. sc. Belg. 1904, 290.)

Sublimation.

Zu Kapitel XVI. Bezüglich der Erniedrigung der Erstarrungstemperatur von Dämpfen bei Zufügung einer zweiten dampfförmigen Substanz siehe H. W. ROOZEBOOM, Heterogene Gleichgewichte II, p. 336. Hierher gehören außer den p. 168 angeführten Substanzen auch die Sublimation von schwerflüchtigen Mineralien durch Beimischung anderer Gase (H_2 , N_2) oder Dämpfe leichtflüchtiger Stoffe, wie NH_4Cl . Die gasförmigen Mineralisatoren hätten daher eine ähnliche Wirkung wie die schmelzflüssigen (p. 115), nämlich Erniedrigung der Erstarrungstemperatur. Dies könnte sich vielleicht auch auf die Einwirkung von Gasen auf feste Körper beziehen, wobei außerdem noch chemische Reaktionen eintreten, dabei aber der Mineralisator auch wieder ausscheiden kann, wie bei der Korundbildung aus amorpher Tonerde durch HF.

¹ Flüssige Kristalle, p. 15.

Hydrate.

Zu Kapitel XVII. Kristallwasserverbindungen und Molekularverbindungen betrachtet P. GROTH¹ mit WERNER als atomistische. Man hat sich die H- und O-Atome des Wassers als Bestandteile des Kristallskelettes wie die andern Atome zu denken, dann muß auch bei Wasserverlust ein Zerfall der Kristallstruktur eintreten. Für Zeolithe wäre nach P. GROTH anzunehmen, daß »jene Atome im Kristallbau nähere Atomgruppen bilden« und daß auch nach ihrer Entfernung die regelmäßige Struktur erhalten bleibt.

HARRY C. JONES und FREDERICK H. GERMANN² haben 68 Elektrolyte in konzentrierter Lösung untersucht und kommen zu dem Resultat, daß Substanzen, die mit Kristallwasser kristallisieren, Hydrate in konzentrierten Lösungen bilden, so daß in solchen konzentrierten Lösungen sich die gelöste Substanz mit dem Lösungsmittel verbindet. Diese bestehen in den Lösungen neben den Ionen, die durch die Dissoziation des Salzes entstehen. Zu besser gestützten Ergebnissen über Hydratbildung in Lösungen kamen unabhängig von den obigen Autoren auch W. BILTZ und J. MEYER, Zeitschr. f. phys. Chemie **40**, 185 (1902) sowie R. KREMANN, Wien, Sitz. Ber. K. Ak. 1904, Bd. **113**.

Zu Kapitel XIX. Bezüglich der Entstehung der Kristallflächen siehe W. VERNADSKY (Bull. soc. Natur. Moscou **16**, 479, N. J. f. Min. 1904, II, 9).

Ein Körper wird von Flächen, die vorwiegend von der Oberflächenenergie abhängen, begrenzt sein, wenn diese größer ist als die vektorielle Energie und umgekehrt. Die Form des Polyeders wird hauptsächlich durch Oberflächenenergie bestimmt.

Über Kristallogenese siehe auch eine Abhandlung von E. v. FEDOROW,³ sowie dessen Abhandlung über den Einfluß von verdrängenden Beimischungen auf die Kristallisation bei Kupfervitriol und Kaliumsulfat.

Über Formregulationen verletzter Kristalle vergl. außer dem Werke A. RAUBERS⁴ noch H. PRZIBRAM.⁵

Zu Kapitel XX, p. 208. Die Frage der Volumveränderung bei Bildung von Lösungen wird von H. W. ROOZEBOOM⁶ ausführlich behandelt. Er schließt sich der Ansicht von L. LECOQ DE BOISBAUDRAN an, wonach es immer Lösungen gibt, die aus dem festen Salz und Wasser unter Ausdehnung entstehen. Die Frage, ob und bei welcher Konzentration diese Ausdehnung Null wird, um bei niedriger Konzentration in Kontraktion überzugehen, wird bedingt durch die Lage der ν - x -Kurve (ν Volumen, x Konzentration), dann durch die Größe der Schmelzausdehnung. Je kleiner dieselbe, bei desto größerer Konzentration tritt jener Wendepunkt auf. Weil nun die meisten Salze eine ziemlich kleine Schmelzausdehnung zeigen, tritt bei ihnen jener Schnittpunkt erst bei hoch konzentrierten Lösungen auf, die bei niedriger Temperatur meistens bereits übersättigt sind. Bei Ammonsalzen ist wahrscheinlich das Umgekehrte der Fall.

Zu Kapitel XI und XX. Wichtig sind folgende Sätze H. W. ROOZEBOOMS (l. c., p. 320): Die idealen Lösungskurven zweier Stoffe 1 und 2 schneiden sich nicht, wenn die Schmelzwärme des niedrigst schmelzenden Stoffes 1 kleiner ist als die des Stoffes 2. Bezeichnen wir mit x die Konzentration der beiden Stoffe in Lösung, so nimmt, wenn die idealen Lösungskurven zweier Stoffe sich nicht schneiden, das Löslichkeitsverhältnis $\frac{x_1}{x_2}$ bei steigender Temperatur von $T=0$ bis zum niedrigsten Schmelzpunkt T_1 , von ∞ bis zu einem Grenzwert ab; wenn der Schnittpunkt bei $T=0$ liegt, ist das Verhältnis bei allen Temperaturen dasselbe;

¹ l. c., p. 70. — ² Zeitschr. f. phys. Chemie, **49**, 4. Heft 1904. — ³ Verh. d. k. russ. min. Ges. **40**; Z. f. Krist. **39**, 1904. — ⁴ Regeneration d. Kristalle. — ⁵ Z. f. Krist. 1904, **39**, 576. — ⁶ l. c., p. 404. Heterogene Gleichgewichte II, 400. — ⁷ Ebenda II, p. 318, 320.

wenn er höher liegt, nimmt das Verhältnis von $T=0$ bis zum Schnittpunkt T_1 von 0 bis 1, und von T_1 bis T_2 von 1 bis zum Grenzwert zu.

Löslichkeit der Mineralien.

(Zu p. 207.) Neuerdings hat W. BÖTTGER mit der Methode der Leitfähigkeitsmessung nach dem Vorbilde von F. KOHLRAUSCH bei sehr schwer löslichen Körpern, wie Calciumsulfat, Bleisulfat, Bleiphosphat etc., genauere Löslichkeitsdaten erhalten. Zeitschr. f. physik. Chem. **46**, 521 (1903).

Zu der Hypothese U. GRUBENMANN'S (p. 165), daß Druckvergrößerung die Löslichkeit erhöht, dagegen Druckverminderung Kristallisation bewirkt, ist nach den Ausführungen von H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM¹ zu bemerken, daß das nicht für die gegenseitige Löslichkeit von Silikaten gilt: je nach der Konzentration und der Temperatur könnten sie sich mit Ausdehnung oder Kontraktion lösen, und ersteres wäre nach ihm in der Nähe der Schmelztemperatur der Fall. Dann würde die Löslichkeit durch Druckverminderung erhöht (vergl. p. 149). Bei wässerigen Lösungen ist aber der Einfluß des Druckes auf die Löslichkeit der Silikate ein geringer (p. 209).

G. SPEZIA² erinnert daran, daß Druck die Umwandlung von amorphen Körpern in kristallisierte nicht begünstigt. Er hat einen Apparat konstruiert, um den Einfluß von Druck und den der Temperatur festzustellen. Letztere wurde bis 338° getrieben, das berechnete Druckmaximum betrug 150 Atm. Der Versuch der Lösung und Bildung von Quarzkriställchen in Natronsilikatlösung wurde durch 6 Monate fortgesetzt; er kommt wie früher zu dem Resultat, daß bei der Metamorphose der Gesteine hohe Temperatur und hoher Druck zusammenwirken und daß die Kristallisation nicht durch Druckverminderung herbeigeführt wird.

F. KOHLRAUSCH³ bestimmte die Löslichkeit mehrerer Mineralien: Flußspat, Schwerspat, Gips, Coelestin durch das Leitvermögen. Es ergab sich bei 18° im Liter:

Mineral	mg — Aqu.	mg wasserfrei
Flußspat	0,39	15
Schwerspat	0,024	2,7
Coelestin	1,24	11,4
Gips	29,9	2040

Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit der Kristalle.

P. PAVLOW⁴ zeigt, daß das thermodynamische Potential Φ bei konstantem Volum für einen Kristall die Eigenschaft eines Vektors hat, ebenso das thermodynamische Potential Ψ bei konstantem Druck, und dies gilt sowohl für das totale als auch für das innere thermodynamische Potential.⁵

Kristalline Schichten verschiedener kristallographischer Richtung weisen thermodynamische Potentiale der Einheit der Masse von nicht gleichartiger Größe auf. Diese Eigenschaften dienen als Schlüssel zum Verständnis der vektoriellen Eigenschaften des Kristalls und die Vektoriellität zahlreicher Erscheinungen findet nach ihm in der thermodynamischen Natur der Kristalle ihre Erklärung, jedoch sind ähnliche Schlüsse schon vor ihm von R. SCHENCK (Centralbl. f. Mineral. 1900, 313) gezogen worden.

P. PAVLOW kommt so spekulativ ebenfalls zu dem schon früher von anderen vermuteten Resultate, daß kristallographisch verschiedene Flächen einen verschiedenen Lösungsdruck und daher auch verschiedene Löslichkeit zeigen

¹ l. c., p. 410. — ² Acc. R. d. Sc., Torino 1905. — ³ Z. f. phys. Chemie, L, 1904, 355.

⁴ Z. f. Krist. **40**, 1905, 189. — ⁵ vgl. P. Duhem, Le potentiel thermodynamique, 33.

(vgl. Kap. XIX, p. 186 und 196). Wenn ein Kristall, der von einer in allen Punkten gleichartigen Mutterlauge umspült wird, von Flächen verschiedenen kristallographischen Charakters bedeckt ist, so kann er sich bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck nicht im Gleichgewicht mit dem flüssigen Medium befinden.

Aus PAVLOWS Berechnung ergibt sich, daß kristallographisch verschiedenen Flächen ihre besondere durch die Größe des Potentials der Fläche zu bestimmende Konzentration der Lösung entspricht, bei der die Fläche im Gleichgewicht zur Lösung stehen kann.

Von Wichtigkeit sind die Beziehungen zwischen Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit der Kristalle. Während G. WULFF und Z. WEYBERG (siehe p. 192) fanden, daß der große Unterschied der Geschwindigkeit des Wachsens von einer fast gleichen Differenz der Auflösungsgeschwindigkeit der Kristallflächen begleitet wird, findet P. PAVLOW folgendes: Die Bedingung des Gleichgewichtes zwischen der Lösung und den Kristallflächen, durch die Formel $F_1 - \phi_1 = 0$ ausgedrückt, ermöglicht es, die Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit der Fläche in ihrer Mutterlauge auszudrücken, hierbei ist F_1 eine zu ϕ_1 analoge thermodynamische Größe, welche mit der Konzentration der Lösung zu- und abnimmt.

Die Wachstumsgeschwindigkeit der Fläche wächst mit dem Zunehmen der Konzentration der Lösung und fällt mit dem Abnehmen derselben, indem sie bis zu Null herabsinkt, wenn die Konzentration durch die Gleichung $F_1 - \phi_1 = 0$ bestimmt wird.

Die Auflösungsgeschwindigkeit ist in Lösungen von geringer Konzentration größer und fällt mit dem Grade der Auflösung des festen Körpers, weil die Konzentration der Lösung größer wird. Ferner besagt die Formel, daß Flächen von verschiedenem Potential, also kristallographisch verschiedene, in Lösungen von gleicher Konzentration mit verschiedenen Geschwindigkeiten wachsen bzw. sich auflösen, was mit den Erfahrungen in völliger Übereinstimmung steht (über die Auflösungsgeschwindigkeit und Abhängigkeit von der Konzentration, vgl. Kapitel XIX).

Jede Kristallfläche hat ihre eigene Lösungskonzentration, bei welcher sie im Gleichgewicht mit der Lösung ist. Zeichnet man die Geraden der Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit zweier verschiedener Flächen, so existiert eine Konzentration, bei welcher ihre Wachstumsgeschwindigkeiten (W. G.) einander gleich werden und diese Konzentration gleicher Geschwindigkeit teilt das Gebiet der übersättigten Lösungen in zwei Gruppen, welche sich in bezug auf Auflösung und Wachsen verschieden verhalten. P. PAVLOW kommt zu dem Resultat: »Wenn die Flächen eines Kristalles sich bei einer Konzentration der Lösung auflösen, die größer als die Konzentration gleicher Auflösungsgeschwindigkeiten ist, so werden die Wachstumsgeschwindigkeiten durch Zahlen größer als Eins ausgedrückt, während die Auflösungsgeschwindigkeiten durch Zahlen kleiner als Eins charakterisiert werden, und umgekehrt.«

»Wenn aber die Flächen eines Kristalles bei einer Konzentration der Lösung aufgelöst werden, die kleiner ist als die Konzentration gleicher Auflösungsgeschwindigkeiten (A. G.), so erhalten wir für die Auflösungsgeschwindigkeit eine Größe größer als Eins, wenn wir für die Wachstumsgeschwindigkeit eine Größe größer als Eins nehmen.«

Es soll nun nach P. PAVLOW von der Konzentration der Lösung abhängen, ob W. G. oder A. G. größer oder kleiner sind, es wäre dies bezüglich der Ausführungen p. 190 über Wachstum der Kristalle wichtig. Wenn die Konzentration größer ist als die der Lösung, welche die erwähnte Konzentration gleicher Geschwindigkeiten hat, so sind die W. G. der Flächen größer, während die relativen A. G. derselben Flächen kleiner als Eins sind und umgekehrt.

Wenn der Kristall in einer Lösung wächst, deren Konzentration die Konzentration gleicher Geschwindigkeit übersteigt, so werden sowohl die relativen Geschwindigkeiten des Wachstums, als auch der Auflösung durch Zahlen kleiner als Eins ausgedrückt.

Nach P. PAVLOW gäbe es also zwei Arten von Kristallen. Bei den ersteren hat jedes Flächenpaar bei einer bestimmten Konzentration gleiche W. G., während bei jenen der zweiten Art jedes Flächenpaar für eine bestimmte Konzentration gleiche A. G. besitzt. Leider fehlen Beispiele zur Erörterung dieses verschiedenen Verhaltens, immerhin ist diese theoretische Ableitung von Interesse, wenn sie sich überhaupt erst durch Anwendung ihren Wert erhalten kann, insbesondere wenn erwiesen würde, daß die Unterschiede auch experimentell vorhanden sind.

Bezüglich der Dampfspannung kommt P. PAVLOW zu dem ebenfalls bereits früher von R. SCHENCK (l. c.) erhaltenen Resultate, daß »kristallographisch verschiedene Flächen eine verschiedene Dissoziations-Spannung bei gegebener Temperatur« und daß »kristallographisch verschiedene Flächen eines Kristallhydrates eine verschiedene Spannung der Dehydratation bei gegebener Temperatur« besitzen.

● Druckfehlerberichtigung.

Seite 228, Zeile 14 von unten soll die Formel des Krugits richtig lauten: $\text{MgCa}_4\text{K}_2(\text{SO}_4)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Autoren-Verzeichnis.

A.

Abegg, R. 11, 122, 146.
 Achiardi, G. 180.
 Adams, Fr. 159.
 Åkermann, R. 100, 101, 137, 142, 245, 246, 252.
 Allan, E. T. 245.
 Amagat, E. H. 150, 151.
 Ambrohn, H. 79.
 Andreae, J. L. 170, 173.
 Archibald, E. H. 185.
 Armstrong, E. 171, 213.
 Arrhenius, Sv. 105, 115, 117, 146, 155.
 Arzruni, A. 30, 42, 43, 46, 48, 53, 85, 86, 88, 89, 91, 242.
 Auerbach, Fr. 216, 226.

B.

Babo, L. v. 77.
 Bäckström, H. 88, 146.
 Bakhuis Roozeboom, H. W. 2, 10—13, 15, 23, 27—29, 32, 61, 62, 65—68, 71, 78, 81, 127—128, 154, 160, 164, 208, 216, 222, 240, 241, 250, 254.
 Barchet, E. 47, 49, 73, 243.
 Barlow, W. 2, 7, 41, 94.
 Bartoli, A. 156.
 Barus, C. 100, 102, 117, 121, 150, 151, 155, 157, 246, 250, 251.
 Basch, E. 229.
 Battelli, A. 150.
 Baud, E. 227.
 Bauer, K. 114, 143, 157.
 Bauer, M. 5, 52, 87.
 Baur, E. 118, 155, 167, 185, 217—220.
 Baumhauer, H. 50.
 Becke, F. 39, 60, 65, 93, 94, 119, 121, 127, 148, 157—159, 163, 183, 186, 248, 252.
 Beckenkamp, J. 7, 25, 35, 41, 61, 94, 193, 241.
 Becker, A. 37.
 Becker, G. F. 126, 146.
 Beckmann, E. H. M. 36, 241.
 Behr, J. 93.
 Behrens, H. 180, 185.
 Beijerinck, F. 23, 101.
 Bellati, M. 25—27.
 Bemmelen, J. M., van. 3, 4, 169, 175, 176, 180, 185, 227.
 Benedicks, C. 98.
 Berent, St. 190.
 Berthelot, M. 126, 139, 146, 241.
 Biltz, H. 253.

Binder, G. A. 215.
 Bischof, G. 201, 224.
 Blanchard, A. 200.
 Blumrich, J. 82.
 Bodländer, G. 16—18, 41, 56, 60, 67, 73, 79, 81, 82, 122, 226.
 Bodländer-Fittig. 169, 178, 210, 211.
 Bogojawlensky, A. 109.
 Boguski, J. G. 197.
 Borodowsky, W. 10, 247.
 Böttger, W. 180, 200, 254.
 Bottone, J. 98.
 Bourgeois, L. 35, 201.
 Braun, F. 209.
 Brauns, R. 31, 43, 47, 48, 65, 81, 82, 127, 170, 175, 179, 185—188, 201, 210, 236.
 Bravais, A. 6.
 Bredig, G. 12, 37, 148.
 Brögger, W. C. 87, 88, 105, 147, 148.
 Brown, A. P. 21, 38, 39.
 Bruhns, W. 195, 223.
 Brun, A. 64, 99, 244, 245, 249.
 Bruner, L. 198.
 Bruni, G. 14, 21, 57, 71, 80, 239, 242.
 Brunner, C. 38.
 Brunner, E. 198.
 Bunsen, R. 119, 126, 144, 150, 151, 208, 221.
 Bütschli, O. 4, 177, 180, 241.
 Buys-Ballot. 93.
 Buxhövdén, v. 172.

C.

Cameron, F. K. 211.
 Cavazzi, A. 39.
 Centnerszwer, M. 216.
 Chaperon, G. 146, 148.
 Chatard, T. M. 224.
 Chatelier, Le, H. 26, 27, 35, 99, 137, 161, 162, 164.
 Clarke, F. W. 179, 215.
 Coehn A. 2.
 Cohen, E. 27, 211.
 Cohen, R. 109, 110.
 Coolidge, W. D.
 Coppet, L. C., de. 183.
 Cormack 210.
 Cossa, A. 280.
 Credner, H. 187.
 Cunningham, J. A. 99, 100.
 Curie, P. 25, 72, 165, 187—190, 193.
 Cusack, Ralph. 99.



D.

- K. 252.
152.
B. C. 150.
A. 36, 168, 199.
G. A. 36, 118, 159, 162, 166, 167.
245.
36.
amp, R. 193.
. 225.
C. 10, 39, 40, 60, 63, 83, 102, 107,
116, 119—121, 123—128, 130—132,
139, 143, 144, 147, 148, 151, 152,
155, 158, 169, 180, 195, 209, 216,
245—247, 249.
k, F. 180.
v. 36, 81, 213.
mann, Fr. R. 202.
C. 36.
, K. 198.
H. 58, 59, 83.
P. 31, 43.
r, J. 145.

E.

- H. 149.
der, F. 190.
R. 31, 209, 210.
A. 91.
. 39.
n, C. 241.

F.

- rn, William. 204.
g, J. 105.
A. 209, 212.
w, E., v. 6—9, 44, 46, 79, 253.
ff, G. 226.
i. 242.
J. 150.
r, A. 32, 62, 169, 181, 201, 218, 226.
, H. W. 223.
und Bodländer, siehe Bodländer-Fittig.
A. 15, 17, 18, 54, 56, 67, 69, 70, 78,
93.
H. W. 37, 38.
n, H. v. 191.
s, E. 47, 56, 57, 117, 118, 124, 126,
145, 201.
t, E. 154.
A. 237.
nheim, M. L. 3, 26, 56, 58.
E. 118.
lich, K. 190.
, Ch. 48, 118, 168, 217, 220.
, G. 173, 177—179, 222.
nder, J. 34.
n, P. C. F. 173.
220.

G.

- nann, L. 11, 241.
t, P. 82, 83, 173, 192, 193.
nnac, L. Y. 168.
F. A. 213.

- Gerasimoff, D. 143.
Gerncz, D. 26, 31, 105, 106.
Getmann, H. 253.
Gibbs, J. W. 111, 188.
Gladstone, J. H. 4, 59.
Goldschmidt, H. 169, 197, 207.
Goldschmidt, V. 197, 198.
Goppelsroeder, F. 226.
Gorgeu, A. 115, 116, 158.
Gossner, B. 30, 41, 87.
Gouy, M. 146, 148.
Groth, P. 2, 5, 6, 14, 30, 36, 40, 42, 48,
58, 78, 85, 87, 94, 97, 240—244, 253.
Grubemann, U. 165, 166, 254.
Guillaume, E. 162.
Guye, Ph. A. 14.

H.

- Habermann, J. 167.
Hagenbach, E. 252.
Hamburg, Axel 88, 196, 197.
Hankel, W. G. 193.
Hantzsch, A. 185.
Hapgood, C. W. 48.
Harker, A. 126, 145.
Hasslinger, R. v. 34.
Hauer, C., von 51, 56, 73, 237.
Hautefeuille, P. 36, 115, 116, 118.
Heim, A. 158, 164.
Heintz, W. 175.
Helmholtz, H. v. 255.
Hempel, W. 100.
Henry, Ch. 177.
Heracus. 100, 124.
Herz, M. 18, 71, 223.
Hessel, G. 4.
Heyn, E. 141.
Hibbert, W. 4.
Hilgard, E. 224, 225, 226.
Hinrichsen, W. 171, 213.
Hise, C. R., van 159, 165, 199.
Hissink, D. J. 57.
Hittorf, W. 26, 27.
Hjortdahl, Th. 85, 88.
Hlawatsch, C. 83.
Hoernes, R. 212.
Hoff, J. H. van't 10, 19, 23, 24, 28, 37, 41,
55, 78, 81, 82, 94, 95, 137, 138, 140, 146,
155, 162, 170, 171, 173, 181, 205, 207,
210, 223, 225, 226, 227, 229, 233—237.
Hoffmann, E. W. 180.
Hoffman, R. 215.
Hofman, H. O. 66.
Hoitsema, C. 227.
Hollemann, A. F. 180, 207.
Hollmann, R. 49, 73.
Holmes, W. 32.
Hoppe-Seyler, G. 212.
Hulst, G. A. 12, 18, 165, 194, 209, 215.
Hunt, St. 14, 224.
Hussak, E. 29, 39, 40.

I.

- Iddings, J. P. 102, 103, 121, 122, 146.
Ippen, J. A. 38, 64.

J.

Jaczewsky 32.
 Jaeger, F. M. 21, 25.
 Jannetaz, E. 89.
 Johnsen, A. 18, 54, 81, 83, 92, 177, 178.
 Joly, J. 64, 99.
 Jones, H. 253.
 Jüptner, H. v. 101, 142.
 Just, G. 171, 213.

K.

Kahlenberg, L. 215.
 Kajander, N. 197.
 Kaleczinsky, A. v. 238.
 Kenngott, A. 18, 180.
 Kick, G. 166.
 Klein, C. 1, 42, 173.
 Klein, Daniel 54.
 Klement, C. 211, 212.
 Kloss, C. 237.
 Kock, A. C. de. 12.
 Kohlrausch, F. 122, 207, 215, 254.
 Kopp, H. 49.
 Kraus, E. H. 95, 244.
 Kroecker, K. 35.
 Kremann, R. 185, 222, 253.
 Küch, A. 100.
 Kultascheff, N. V. 66, 100.
 Kuntze, O. 15, 69, 76.
 Küster, F. W. 14, 16, 17, 18, 61, 71, 79,
 105, 106, 211.

L.

Laar, J. van 216, 251.
 Lacroix, A. 148, 214.
 Lagorio, A. 125, 129, 142, 173, 239.
 Lane, C. 248.
 Lang, V. v. 89.
 Lassaigue, J. L. 210.
 Lattermann, G. 203.
 Launay, A. de 220.
 Laurent, H. 85.
 Lavenir, A. 60.
 Le Blanc, M. 79.
 Lechartier, H. 116.
 Lecoq de Boisbaudran, L. 43, 191, 193, 208, 254.
 Leduc 252.
 Lehmann, O. 1, 3, 4, 7, 8, 11, 12, 14, 20,
 22, 23, 26, 36, 39, 40—42, 55, 56, 80—83,
 124, 128, 159, 162, 163, 166, 171, 185,
 186, 240, 241, 243, 252.
 Lemberg, J. 116, 203, 205, 208, 212, 220.
 Lenarčič, J. 81, 121, 133, 143, 157, 239.
 Lepierre, M. 173.
 Lepsius, R. 164, 165.
 Liebisch, Th. 5.
 Linck, G. 48, 85, 90—92, 239.
 Lincoln, A. F. 215.
 Lindner, G.
 Löwinson-Lessing, F. 103, 118, 120, 121, 126,
 139, 140, 143, 145, 148.
 Löwy, M. 252.
 Lottermooser, A. 224.
 Lucion, M. 169, 223.
 Ludwig, A. 35.

Ludwig, C. 182.
 Luedecke, O. 238.
 Lussana, S. 27.
 Luzi, W. 32.

M.

Mallard, E. 7, 35, 41, 44, 49, 59, 60, 168, 169.
 Marie, C. 185.
 Marignac, Ch. de 54, 212.
 Marquis, R. 185.
 Marx, E. 105.
 Mendelejeff, E. 90.
 Meunier, St. 168.
 Meyer, J. 253.
 Meyer, V. 48.
 Meyerhoffer, W. 26, 35, 71, 74, 100, 116,
 121, 126, 130, 131, 203, 204, 205, 226,
 229, 243.
 Mez, G. 95, 242.
 Miers, H. A. 192.
 Michel-Lévy, A. 35, 47, 56, 57, 107, 118,
 126, 127, 145, 148, 201.
 Milch, L. 238.
 Miolati, A. 124.
 Mitscherlich, E. 42, 47, 48.
 Mittasch, A. 194.
 Moissan, H. 34.
 Moore, B. 105.
 Morozewicz, J. 29, 113, 114, 117, 124, 125,
 129, 142, 144, 147, 168, 239, 249.
 Mügge, O. 7, 45, 56, 104, 159, 190.
 Müller, R. 215.
 Müller, W. 18, 41.
 Muthmann, W. 15, 30, 31, 49, 53, 54, 69,
 70, 86, 92, 94, 95.

N.

Nernst, W. 14, 15, 22, 29, 47, 48, 69, 79,
 81, 86, 101, 103, 118, 126, 145, 170, 177,
 196, 200, 202, 207, 209.
 Nicholson, H. 159.
 Nicklès, R. 85.
 Nies, F. 151.
 Noyes, A. A. 48, 105, 198, 200.

O.

Ochsenius, C. 228, 236.
 Oetling, C. F. 113, 149.
 Orndorff, W. 32.
 Ortloff, W. 90.
 Ostwald, W. 2, 4, 20, 23, 24, 27, 28, 31,
 37, 43, 45, 49, 81, 92, 103, 131, 160, 161,
 163, 165, 181, 183, 184, 188, 189, 190,
 194, 209.

P.

Padoa, M. 57, 243.
 Pareau, A. 170.
 Pasteur, L. 42, 85, 94.
 Pavlow, P. 193, 255.
 Pekar, D. 32.
 Pelikan, A. 83, 221.
 Penfield, S. L. 213.
 Perrot, F. L. 50.

O. 50, 78.
 W. 180.
 89, 99, 209.
 212.
 V. 109.
 S. 185.
 F. 78.
 H. 142.
 228.
 R. 24.
 244, 252.
 H. 254.
 C. 237.
 252.
 N. A. 49.

Q.

G. 4, 7, 11, 180, 185, 188.

R.

L. 211.
 berg, C. F. 2.
 W. 13, 14.
 127, 128.
 3. 53.
 A. 193, 254.
 L. Th. 26, 29, 31.
 C. 124.
 W. 64, 66.
 F. 11.
 H. 250.
 J. W. 45—49, 51—53, 57—59, 69,
 83—85, 87, 93, 169, 187, 190—192,
 43.
 154.
 R. 101.
 F. W. 185.
 162—166, 189, 193.
 C. van Alkemade. 61.
 E. 53.
 4, 87, 93, 159, 168, 171—173,
 76, 178, 198, 244.
 Austen, W. C. 155, 156.
 H. 223.
 215.
 R. 25, 26.
 m, siehe Bakhuis-Roozeboom.
 30, 180, 283.
 ch, H. 125, 134, 140, 145, 147.
 tus. 9, 121, 227, 229.
 d, V. 18, 41, 170.
 A. W. 155, 156.
 227.
 J. R. 97.

S.

E. 118, 217, 219.
 A. 203.
 A. 42, 242.
 R. 93, 226, 227.
 K. 1, 3, 20, 22, 27, 32, 41, 140.
 R. 11, 14, 18, 28, 40, 241, 255.
 A. 99, 156.
 208.

Schleimer, H. 135, 136.
 Schloessing. 210.
 Schmidt, W. 216.
 Schmutz, K. 143, 157.
 Schneider, Fr. 18.
 Schoenbeck, W. 140.
 Schoenflies, A. 7.
 Schrauf, A. 36, 38, 50, 89, 91, 93.
 Schroeder, H. 50.
 Schroeder v. d. Kolk, J. L. C. 98.
 Schroen, A. 185.
 Schukowsky, G. v. 12.
 Schulten, A. de. 229.
 Schulze, H. 52.
 Schuster, Max. 60.
 Schwarz, W. 26.
 Schweig, M. 119, 148.
 Seidell, A. 214.
 Seitz, W. 11.
 Sénarmont, H. 82, 83, 222, 223.
 Shenstone, W. 214.
 Shields, F. 14.
 Smith, Al. 32.
 Smits, A. 216.
 Sohlmann, J. 101.
 Sohncke, L. 6, 7, 49, 78, 171, 242.
 Sollas, W. J. 34, 95, 127.
 Sommerfeldt, E. 44, 55, 74—78, 80—82, 84,
 92, 170, 171, 172, 175—178, 180, 243.
 Sorby, H. C. 206, 209.
 Soret, Ch. 50, 89, 146, 182.
 Spezia, G. 162, 209, 250, 254.
 Spring, W. 2, 10, 12, 29, 50, 55, 99, 159,
 162, 169, 197, 223, 253.
 Sprockhoff, A. 92.
 Stackelberg, E. F. v. 209.
 Steiger, G. 179, 215.
 Steno, N. 5.
 Stokes, H. N. 21.
 Stortenbecker, W. 69, 71—75, 80, 81, 84, 243.
 Streintz, F. 10, 159.
 Stübel, A. 150, 151.
 Suess, E. 154, 155.
 Surawicz, S. 88.

T.

Tammann, G. 1—3, 8—12, 23, 25, 27—29,
 32—34, 36, 37, 100, 103, 105—107, 109
 bis 112, 149—153, 156, 158, 159, 163,
 168, 172, 175, 176, 179, 180, 240, 241,
 246, 252.
 Tanatar, S. 224—226.
 Teall, J. H. 220.
 Terasse, G. L. 32.
 Thadéeff, K. 52.
 Thomsen, J. 150, 160, 194.
 Thugutt, St. 205.
 Tilden, W. A. 214.
 Tolloczko, St. 198.
 Traube, H. 9, 51, 53, 168.
 Tresca, H. 2, 158.
 Tschermak, G. 5, 19, 45, 46, 48, 50, 58, 60,
 78, 88, 95—97, 154, 178, 179, 227, 237.
 Tutton, A. E. 18, 88—90, 171.

U.

Usiglio, B. 227, 229.

V.

Vater, H. 37, 55, 83, 171, 185, 187, 188, 213, 224, 225.
 Vernadsky, W. 36, 241, 253.
 Vignon, L. 129.
 Viola, C. M. 6, 7, 59, 94, 209, 241, 244.
 Visser, L. E. 150.
 Vogelsang, H. 185.
 Vogt, J. H. L. 19, 64—66, 100, 101, 103, 109, 122, 125—127, 130, 131, 137—139, 141—144, 146, 156, 220, 240, 245—248, 251.
 Voigt, W. 1, 3, 14
 Vučnik, M. 19, 104, 121, 126, 127, 134, 137, 138, 142, 250.
 Vukits, B. 104, 126, 138, 142.

W.

Wakkernagel, R. 56.
 Walker, J. W. 210.
 Walther, J. 228, 239.
 Wallérant, F. 30, 45, 46, 60, 242.

Warburg, E. 102.
 Warth, H. 37.
 Wegscheider, R. 18, 20, 21, 22, 80, 81.
 Weigert, F. 171, 213.
 Weinschenk, E. 32, 155, 157, 159, 220, 238, 252.
 Werner, G. 253.
 Weyberg, Z. 192, 255.
 Whitney, W. R. 198.
 Wichman, J. 21.
 Wichmann, A. 37.
 Wiik, F. J. 93.
 Wild, W. 101.
 Wittorf, N. M. v. 143.
 Wright, Fr. 197.
 Wulff, G. 46, 59, 60, 189—192, 255.
 Wulff, L. 4, 191.
 Würfel, W. 14, 16, 18.
 Wyruboff, G. 30, 41, 44, 59, 83, 176,

Z.

Zirngiebl, J. 44.
 Zirkel, F. 5, 12, 126, 141.

Sachregister.

	Seite		Seite
A.			
Abkühlung eines Weltkörpers	149	Ankerit, Doppelsalzbildung bei	49
Achsenverhältnisse, topische	224	Anomale Mischkristalle	81, 85
Additive Eigenschaften von Mischkristallen	81, 85	Anorthit, Entstehung	220
Adsorptionen	82	„ Kristallisationsgeschwindigkeit	112
Adsorptionskraft	82, 83	„ Kristallisationsvermögen	112
Adular, spezifische Wärme	246	„ Molekularvolumen	50
Äquivalentvolumina	49	„ Schmelzpunkt	99, 100, 245
Ätzfiguren bei isomorphen Körpern	45	„ Schmelzwärme	100
Aggregatzustände, Unterschiede der	41, 42	„ spezifische Wärme	245
Akermanit, Kristallisationsgeschwindigkeit	100	„ topisches Achsenverhältnis	95
„ Schmelzwärme	100	Anthophyllit, Polymorphie mit Enstatit	46
Akmit, Kristallisationsgeschwindigkeit	112	Antimonglanzreihe, morphotrope Be-	
„ Schmelzpunkt	99	ziehungen der	87
Aktinolith, Polymorphie mit Diopsid	46	Antimonsulfür, Umwandlungswärme	241
Alaune, Doppelsalzbildung	49, 73	Anwachskegel	82
„ Molekularvolumina	50	Apatit, Schmelzpunkt des	99
Albit, Entstehung aus Lösung	217	Aplitbildung	113
„ Kristallisationsgeschwindigkeit	112	Aragonit, Löslichkeit	211
„ Mischung mit Hedenbergit, Schmelz-		„ Pseudogleichgewicht bei	28
punktskurve	134	„ Umwandlung in Calcit	37
„ Molekularvolumen	50	Arbeit, maximale, Gesetz der — von	
„ Schmelzpunkt	99, 244	M. Berthelot	126, 139, 145
„ Stabilität	112	Arsenige Säure, Polymorphie	36
„ topisches Achsenverhältnis	95	Atome, Durchmesser	95
Allotropie	21	„ Lagerung im kubischen Systeme	95, 96
Amalgame	49	Atomgewichte, Beziehung zu den kristallo-	
Ammoniumnitrat, Polymorphie	25	graphischen Konstanten	90
Amorphe Körper, Eigenschaften	3, 4	„ Beziehung zu den physi-	
„ „ Lösungswärmen	9	kalischen Konstanten	90
„ „ Umwandlung in Kri-		„ Zunahme des Refraktions-	
stalle	10	vermögen mit dem —	89
„ „ Unterschied von kri-		Auflösung, Volumsveränderung bei —	208
stallisierten	7	„ Wärmeverbrauch	208
„ „ wasserhaltige	179	Auflösungsgeschwindigkeit, Beziehung zur	
Amorpher Zustand	1	Diffusionsgeschwindigkeit	198
„ „ Volumenisobaren	8	Augit, Ausscheidung aus dem Schmelzfluß	142
Amphibol, Schmelzpunkt	66	„ Kristallisationsgeschwindigkeit	112, 118
Analcim, Darstellung	217	„ Kristallisationsvermögen	112
„ Entwässerungskurve	174	„ Mischungen mit Elaeolith, Schmelz-	
„ Umwandlung in Leucit	205, 206	punktskurve	133
„ Volumveränderung bei Erhitzen	172	„ „ „ Labradorit	132
Analcimschmelzen, Impfen bei	104	„ „ „ Leucit	133
Anatas, Umwandlung in Brookit	35	„ „ „ Olivin	133
„ „ „ Rutil	35	„ Polymorphie mit Hornblende	39
Andalusit, Isomerie mit Cyanit	36	„ Sanduhrstruktur	82
„ spezifische Wärme	246	Ausheilen der Kristalle	43
„ Umwandlung in Cyanit	36	Ausscheidung von Mineralien aus	
„ „ „ Sillimanit	36, 241	Schmelzen	129, 141
Anhydrit, Bildung	213	Ausscheidungsfolge, Abhängigkeit von der	
„ region, Stassfurter	229	chem. Zusammensetzung	129
Anisotroper Zustand	1	„ Abhängigkeit von dem	
		Schmelzpunkte	126, 129

	Seite		Seite
Ausscheidungsfolge, Abhängigkeit von der Temperatur	130, 139	Calcit, Auflösung	197
„ der Mineralien	249	„ Bildung	213
„ Einfluß des Druckes	113	„ Größe des Kristallmoleküls	14, 15
„ Einfluß des spez. Gewichtes auf die —	139	„ Löslichkeit	197
„ in Silikatschmelzen	125, 138	„ „ in kohlensäurehaltigem Wasser	210
„ unter Druck	250	„ Lösungsgeschwindigkeit	197
„ v. Silikaten bei Gegenwart v. 3 Komponenten	135	„ Orientierung der Moleküle	93
„ v. Silikaten bei Gegenwart v. 2 Komponenten	130	„ Pressung	162
„ Zusammenhang mit d. Molekularvolumen	138, 139	„ Umwandlung in Cerussit	201
Azoxyanisol, Kristalle	11	„ „ „ Dolomit	212
„ Mischung mit Azoxyphenetol	18	Calciumbikarbonatlösungen	225
Azoxyphenetol, Kristalle	11	Calciumkarbonat, Darstellung	213
„ Mischung mit Azoxyanisol	18	„ Einfluß der Lösungsgenossen bei der Kristallisation	187
B.		„ in Eruptivgesteinen	136
Baryt, Bildung	200, 202	„ Isomorphie mit Salpeter	45, 48
„ Löslichkeit	207, 215	„ Lösung	200
Barytocalcit, Doppelsalzbildung	52	„ Polymorphie	37
Baryumsulfat, Bildung	200	„ Pseudogleichgewicht	37
Basalt, Ausscheidungsfolge	135	Capillarkonstanten der Kristallflächen	189
„ Energie-Isobare	155, 156	Carnallitregion	229
„ Schmelzpunkt	156	Chemisch-geometrische Eigenschaften, Beziehung zu den pyroelektrischen	94
„ spez. Wärme	156	Chemisch-isomere Körper	20
Bergkristall, Lösungswärme	10	Chemische Reaktion im Festen	162
Beziehung der pyroelektrischen Eigenschaften der Kristalle zu chemischen und geometrischen	94	Chemische Zusammensetzung, Beziehung zur Härte	97
Beziehung polymorpher Körper zu ihren Formen	42	Chemische Zusammensetzung, Einfluß auf die Ausscheidung im Magma	129
Bildung der Gesteinsgläser	113	Chemische Zusammensetzung, Einfluß auf die Differentiation des Magmas	147
„ von Mischkristallen, Änderung der freien Energie bei der —	76	Cholesterylbenzoat	11
Bildungswärme bei Mischkristallen	75	Coelestin, Löslichkeit	254
„ und Dampfspannung, Relation	177	Cyanit, Umwandlung in Andalusit	36
Bildungszeit der Kristalle in Eruptivgesteinen	108	„ „ „ Sillimanit	36
Bimssteinbildung	208	D.	
Bittersalz, Isodimorphie	51	Dampfspannung der Mischkristalle	73
„ Molekularvolumen	50	„ und Bildungswärme, Relation	177
Bodenbakterien, Einfluß bei der Sodabildung	225	Diabas, Ausscheidungsfolge	135
Bodenkörperlösung	204	„ Energie-Isobare	155, 156
Bor, Härte	98	„ Schmelzpunkt	151
Boracit, Pseudomorphie	27	„ Schmelzwärme	246
„ Umwandlungspunkt	35	Diamant, Härte	98
„ Umwandlungswärme	35	„ Pseudogleichgewicht	28
Borate, Bildung	238	„ spez. Wärme	34
Borax, Lagerung der Atome im —	96	„ Verbrennungswärme	34
Brechungsquotienten isomorpher Mischkristalle	59, 60	Diaspor, Bildung	222
„ Beziehung zwischen — und dem Volumen isomorpher Mischkristalle	60	Dibrombenzol, Molekulargewicht	16
Bromide, Mischkristalle	71	Dichlorbenzol, Molekulargewicht	16
Bronzit, Schmelzpunkt	99	Dichteste Lagerung, Gesetz	7
Brookit, Umwandlung in Rutil	35	Differentiation	144, 251
C.		„ Einwirkung des Molekulargewichts auf —	148
Cadmiumsulfat, Mischkristalle mit Eisen- vitriol	74	„ Einwirkung des spez. Gew.	148
		„ Kristallisations- —	147
		„ magmatische	148, 252
		Diffusion in festen Körpern	55
		„ „ „ Kristallen	16
		Diffusionskoeffizient	198
		Diffusionsgeschwindigkeit, Beziehung zur Auflösungsgeschwindigkeit	198

	Seite
rische Methode	26
Doppelsalzbildung	49
Energie-Isobare	252
Erstarrungskurve	246
Kristallisationsgeschwindigkeit	112
Kristallwärme	100
Lösungswärme	10
polymorph mit Aktinolith	40
Schmelzpunkt	99, 100
ion der Kieselsäure	107
„ Kohlensäure in Vulkanen	154
„ Silikatschmelzen	102
des Schwefelwasserstoffes	167
onsgrad, Änderung durch Wasser	
ikatschmelzen	118
ionsspannung der Kristallflächen	256
ion; Zusammenhang mit der	
tät der Silikate	122
Umwandlung in Sillimanit	241
Bildung	212
Doppelsalzbildung	49
Isomorphie	87
Löslichkeit in kohlensäurehal-	
tigem Wasser	210
Orientierung der Moleküle	93
lzbildung	169
„ bei isomorphen Körpern	49, 57
„ „ Mischungen	53
lze	49, 73, 169, 202
Umsetzung, Bildung von Mine-	
„	202, 203
vermögen isomorpher Mischkristalle	60
„ optisches der Körper	9
Einfluß auf den Schmelzpunkt	150, 152
„ „ die Ausscheidungsfolge	113
„ „ „ Kristallisation	118
„ „ „ Löslichkeit	209
„ „ „ Umwandlung des	
Schwefels	29
„ „ „ Umwandlung poly-	
morpher Körper	29
inseitiger	160, 161
smotischer, bei Mischkristallen	68
nd Zug, einseitiger, Wirkung auf	
en Schmelzpunkt	162
ersuche bei Sedimenten	159
Wirkung auf das Kristallisations-	
ermögen	112
sser der Atome	95
netamorphose	157, 159, 252, 253

E.

aften, konstitutive — der Misch-	
le	78
eit, chemische —, Kristallisations-	
„	93
iz, Bildung	222
„ durch Sublimation	168
Kristallisationsgeschwindigkeit	112
Orientierung der Moleküle	93
Schmelzpunkt	99
„ Konstitution	53
de, Bildung	223
ät, Bildung	226
iol, Isodimorphie	51

Eisenvitriol, Mischkristalle mit Cadmium-	
sulfat	74
Eisenvitriol, Molekularvolumen	50
Elaeolith, Ausscheidung aus dem Schmelzfluß	142
„ Lösungswärme	10
„ Mischung mit Augit, Schmelz-	
punktskurve	133
„ Schmelzpunkt	99, 100
„ Schmelzwärme	100
Elektrische Methode	26
Elektrolytische Leitfähigkeit der Mineralien	101
Elektrolyse des Magmas	146
Ellipsoid, Schrauf'sches	91
Enantiotrope Körper	22, 25
„ „ Umwandlungspunkt	25
„ „ Wärmeerscheinung	
bei der Umwandlung	25
Enantiotropie	241
Energie, Änderung der freien — bei der	
Bildung von Mischkristallen	76
Energieinhalt, Beziehung zum Volumen	8
Energie-Isobare	155, 252
Enstatit, Polymorphie mit Anthophyllit	40
„ Schmelzpunkt	100
„ Schmelzwärme	100
Erdbeben, Zusammenhang der — mit der	
Bildung polymorpher Formen	30, 150
Erdinneres, Beschaffenheit	155
Erstarrungspunkte von Silikatgläsern	129
Eruptivgesteine, Ausscheidungsfolge	125, 129
„ Bildungszeit von Kristallen	
in —	108
„ Identität d. chem. Zusammen-	
setzung m. Schiefergesteinen	157
„ Struktur	113
Erweichungspunkt der Gesteine	156
Erzeugungskraft	241
Eutektische Mischung bei Silikat-Schmelzen	
„	120, 147, 220, 222
Eutektische Mischungen	249, 250
Eutektischer Punkt	63, 129, 130
„ „ bei Silikatschmelzen	120, 126
Eutektstruktur	114, 222, 250
Eutropie	90
Eutropische Reihe	91

F.

Feldspat, Beständigkeitsfeld	218, 219
Feldspate, Schmelzpunkte	63
Feldspatgruppe, Isomorphie	53
Feldspat, Kristallisationswärme	19
Feste Körper, Mischbarkeit	79
„ „ Diffusion	16, 55
Feste Lösungen, Kristallisation in	79
„ „ Vergleich mit isomorphen	
Mischungen	80
Fester Zustand	1
Festflüssig, kritischer Punkt	2
Fließende Kristalle	11
Flüssige Kristalle	11, 241
„ „ Existenzgebiet	12
„ „ Molekulargewicht	13, 14
„ „ Schmelzpunkt	12
„ „ Umwandlungstemperatur	12
„ „ Zähigkeit	12
Flüssige Minerale, spez. Gewicht	3

	Seite
Flüssigkeiten, unterkühlte	3
Flüssiger Zustand	240
Fluidalstruktur	125
Flußspat, Löslichkeit des —	254
„ Umwandlung in Calcit	206
Formenreihe	6
Fortwachsen, isomorphes	43
Fraktionierte Destillation des Magmas	146

G.

Gallerten	3
Gase, Absorption in den Silikatschmelzen	208
„ Einfluß auf den Vulkanismus	154
„ Lösung in Flüssigkeiten	207
Gefärbte Kristalle	82, 83
Gefrierpunktserniedrigung, molekulare	19, 115, 137, 222
Geometrische Eigenschaften der isomorphen	
Mischkristalle	57
Geometrisch-isomere Körper	30, 241
Gesetz der dichtesten Lagerung	7
„ „ maximalen Arbeit	126, 139, 145
Gesetz BABOS	
„ HENRYS	208
„ LUDWIG-SORETS	146, 182
„ von M. BERTHELOT	126, 139, 145
„ von W. NERNST	116
„ von RAOULT-VAN'T HOFF	19
Gesteine, Erweichungspunkte	156
„ Plastizität	158
„ Schmelzpunkte	156
Gesteinsgläser, Bildung der	113
„ spez. Gewicht	152
Gewicht, spezifisches, der Mischkristalle	58, 59
„ „ flüssiger Minerale	8
Gips, Bildung	213, 224
„ Dampfdruckkurve	172
„ Löslichkeit	198, 207, 214, 215, 254
„ Oberflächenenergie	194
„ Pressung	162
Gläser	4, 113, 132
Glauberit, Bildung	214
Glaubersalz, kristallisiertes	183
Glaukophan, Zerfall	158
Gleichgewicht, chemisches in Silikat-	
schmelzen	119
Gleichgewicht, labiles bei Silikaten	131
„ stabiles bei Silikaten	131, 135
„ zwischen Kristallen und	
gesättigter Lösung	190
„ zwischen Mischkristallen	
und ihren Schmelzflüssen	61
Glimmergruppe, Isomorphie der	88
Glimmer, Schmelzpunkt	66
Goethit, Bildung	223
Goethitgruppe	86
Grade der Isomorphie	47
Granatgruppe, Isomorphie	88
Granatschmelzen, Impfen	104
Granat, Synthese	116
„ Zerfall	30, 158
Granit, spezifische Wärme	156
Graphit, Härte	98
„ Polymorphie	32
„ Pseudogleichgewicht	28
„ spezifische Wärme	33

Graphit, Verbrennungswärme	
Größe des Kristallmoleküles	
Grundgesetz der Kristallographie	

H.

Hämatitgruppe, Isomorphie	
Härte, bei isomorphen Reihen	
„ Beziehung der — zur chemischen	
Zusammensetzung	
„ „ „ „ zum Molekulargewicht	
„ „ „ „ zur Spaltbarkeit	
„ einfacher Körper	
Hedenbergit, Mischungen mit Albit	
Schmelzpunktkurve	
Schmelzpunkt des	
Helvyngruppe, Isomorphie	
HENRYS Gesetz	
Homoeosymmetrie	
Hornblende, Polymerie mit Augit	
Hornblendeschmelzen, Impfung bei	
Hyaline Körper. Eigenschaften	
Hydrargillit, Bildung	
„ Isomorphie mit Sassolin	
Hydratbildung, Verminderung der Sym-	
metrie bei der	
Hydrate	168, 170, 172, 18
Hylotrope Körper	
Hypersthen, Kristallisationsgeschwindig-	
keit	

I.

Isodimorphe Gruppen	
„ Mischkristalle	
„ „ Doppelsalzbildung	
„ „ Erstarrungskurven	
„ „ Schmelzpunkte	
„ „ spezif. Gewichte	
Isodimorphie	
Isogone Körper	43,
Isogonie	
Isomorphe Fortwachsung	
Isomorphe Körper	43,
„ „ Ätzfiguren	
„ „ Doppelsalzbildung	
„ „ Einteilung	
„ „ Mischbarkeit	54,
„ „ physikal. Eigenschaften	
„ „ Molekularvolumina	
„ „ Spaltbarkeit	
Isomorphe Mischkristalle	
„ „ Beziehung zur Zirkularpolarisation	
„ „ Brechungsquotienten	
„ „ Darstellung	
„ „ Doppelsalzbildung	
„ „ Erstarrungspunkte	
„ „ Geometrische Eigenschaften	
„ „ Gleichgewicht mit ihrer Schmelze	
„ „ Löslichkeit	
„ „ optische Eigenschaften	

	Seite		Seite
Mischkristalle, Physikalische Eigenschaften	44	Kristalle, Auflösungs geschwindigkeit	255
„ Schmelzpunkte	61	„ Ausheilen der 43, 193,	254
„ Reifkurven	74	„ Definition	7
„ Sublimationskurven	74	„ Entstehung	253
„ Theorie	78	„ fließende 11, 12, 13, 14, 241	241
„ Vergleich mit festen Lösungen	80	„ flüchtige 11, 12, 13, 14, 241	241
„ Wachstum	55	„ gefärbte	82, 83
Mischungen siehe Isomorphe kristalle.		„ Größe	191
Mischungsreihe	54	„ Habitus	85
Reihen, Härte	89	„ Molekularstruktur	6
„ Definition	42	„ Reinheit	190
„ partielle	85	„ schaliger Bau	54
„ rie	45	„ skalare Eigenschaften	1
Zustand	1	„ vektorielle Eigenschaften	1
„	1	„ Wachstum 185, 189,	191
„ 87, 244		„ Wachstums geschwindigkeit	255
		Kristallinische Körper, Unterschied von	
		amorphen	7
		Kristallinische Schiefer	157
		Kristallisation, in festen Lösungen	59
		„ Keime	183
		„ spontane	183
		Kristallisationsdifferenziation	147
		Kristallisationsfähigkeit, Einfluß d. Druckes	110
		„ „ „ Gefäßes	110
		„ „ in wässrigen Lösungen	105, 247
		Kristallisations geschwindigkeit	105, 247
		„ der gesteinsbildenden Mineralien	108
		„ in gemischten Schmelzen	110
		Kristallisationskoeffizient	9
		Kristallisationskraft	241
		Kristallisationsmikroskop	123, 130
		Kristallisationsvermögen 111, 135,	247
		„ der Schieferbestandteile	165
		„ Wirkung des Druckes	112
		Kristallisationswärme	101
		Kristallisatoren	115, 190
		Kristallographisches Grundgesetz	5
		Kristallographisch-chemische Regel G. TSCHERMAKS	90
		Kristallographische Konstanten	5
		Kristallographische Valenz	98
		Kristallmolekül, Größe 17, 18, 80	80
		Kristallstruktur	5, 244
		Kristallvolumen	50, 90
		Kristallwasser	171
		Kristallwasserhaltige Salze, Dampfdruckkurve	172
		„ „ Einfluß der Lösungsgenossen auf den Wassergehalt	169
		Kristallwasserhaltige Salze, Entwässerung	170
		„ „ Schmelzen	170
		„ „ Wasserabgabe 170, 172	172
		Kritische Lösungstemperatur	145
		Kritischer Punkt, fest-flüssig	2, 153
		„ „ u. d. Kristalleigenschaften bei Wasser	220
		Kryolith, Bildung	227
		Kupferglanz, Bildung	159
		Kuprosulfid, Polymorphie	38
		L.	
		Labradorit, Bildung aus Lösungen	217, 219
		„ „ Schmelzfluß	48

eingeweihten meist schwer fällt, diesen Tatsachenkern zu erkennen. Dieser besteht aber doch wesentlich in einem sehr großen und fruchtbaren experimentellen Material und fundamentalen, überall ordnend eingreifenden Grundsätzen, die den Außenstehenden unbekannt oder schwer erfassbar sind und daher oft von ihnen mit Unrecht unterschätzt werden.

Noch schlimmer steht es mit den Anwendungen, welche in den verschiedensten Fachschriften und Lehrbüchern (physikochemischen, physikalischen, elektrochemischen, organischen, anorganischen, physiologischen, photographischen usw.) zerstreut sind, so daß der Organiker, der Hüttenmann, der Geologe, der Keramiker, der Nahrungsmittelchemiker, der Photochemiker, der organische Synthetiker usw. sich nicht leicht ein Bild davon machen kann, welchen erheblichen Nutzen und welche fruchtbare Anwendbarkeit ihm die Grundlehren und experimentellen Methoden der physikalischen Chemie versprechen, ganz abgesehen von dem allgemeinen wissenschaftlichen Nutzen, den gediegene Kenntnisse auf diesen Gebieten dem Chemiker in Praxis und wissenschaftlicher Forschung bieten.

In den bekannten, von VAN'T HOFF in Chicago gehaltenen Vorträgen sind eine Reihe von Anweisungen gegeben, auf welchen Gebieten die physikalische Chemie bereits zur angewandten Wissenschaft geworden ist, und es dürfte sich der Mühe lohnen, diese Anwendungen durch eine ausführliche Darstellung des auf den verschiedenen Gebieten bereits Geleisteten und durch Hinweis auf die noch urbar zu machenden Brachfelder anschaulich und ausführlich darzustellen.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß bereits auf vielen Gebieten Material für eine „Angewandte physikalische Chemie“ vorhanden ist. Der Herausgeber hat sich nun mit einer Reihe von Fachgenossen vereinigt, um in einem Handbuch der angewandten physikalischen Chemie in Einzeldarstellungen ein Bild dessen zu geben, was bisher diese Wissenschaft bieten vermag. Die ersten Bände dieses Handbuches sind erschienen.

Bei der Mannigfaltigkeit der Zweige der angewandten Chemie und den Lücken, welche zweifellos auf diesem Gebiete noch der physikalisch-chemischen Forschung offen stehen, mußte von vornherein von einer Schematisierung durch ein „Programm“ abgesehen werden und sollen vielmehr die verschiedenen Gebiete in zwangloser und voneinander ziemlich unabhängiger Reihenfolge, d. h. in „Einzeldarstellungen“ von speziellen Fachleuten behandelt werden. Dabei soll jede Einzeldarstellung, wenn groß genug, auch als Einzelband käuflich sein. Nur kleinere Aufsätze sollen zusammen zu einem Bande vereinigt werden.

^{*)} Vergl. z. B. Zeitschr. f. Elektrochemie. 7. 668. 8. 175. 472. DOELTZ, KNIETSCH. 9. 303. HABER.

	Seite
Polymorphe Körper, Volumenänderung bei der Umwandlung	25
„ „ Wärmeentwicklung bei der Umwandlung	25
Polymorphie	19, 241, 242
„ als Ursache von Erdbeben	30, 153
Polysymmetrie	241
Polysymmetrische Verbindungen	30
Porodine Körper, Eigenschaften der	3
Porphyrstruktur	114
Pressung	157, 160, 161
„ Löslichkeitserhöhung durch	162
„ Schmelzpunktniedrigung durch	160, 161
Prinzip der kleinsten Oberfläche	190
„ von E. RIECKE	163
Pseudomonotropie	34
Pseudomonotrope Körper	28
Pseudosymmetrische Körper	241
„ Stoffe	30
Punktsystem	6
Pyrit, Oxydation	39
„ Polymorphie	21
„ Umwandlung	38
Pyroelektrizität, Beziehung zur Auflösung	193
Pyroelektrische Eigenschaften, Beziehung zu den chemisch-geometrischen	94
Pyroxengruppe, Isodimorphie	52
„ Isomorphie	87
„ Synthese	116

Q.

Quarz, Ausscheidungspunkt	35
„ Bildung	218
„ Bildung durch — Sublimation	167
„ Größe des Kristallmoleküls	14, 15
„ Kristallisationsgeschwindigkeit	112
„ optische Isomerie	30
„ Polymorphie	27
„ Schmelzpunkt	100
„ Schmelzwärme	100
Quarzporphyr, Entstehung	219
„ Grundmasse	222
Quecksilberoxyd, Löslichkeit	194

R.

Raumgitter	7
Reaktion beim Zusammenschmelzen von Silikaten	121
„ chemische im Festen	162
„ im Schmelzfluß	143
Refraktionsvermögen, äquivalentes	89, 91
„ Zunahme mit dem Atomgewichte	89
Regel, kristallographisch-chemische, G. TSCHERMAKS	96
„ LUDWIG-SORETS	146, 182
Regelmäßige Verwachsungen	56
Resorptionsfolge	141
Resorption von Gesteinsbestandteilen	141
Reziproke Salzpaaire	116, 203
„ „ in Schmelzen	204
Richtkraft, molekulare	82
Römerit, Bildung	226
Rotgiltigerz, Lagerung der Atome	96

Rubidiumperchlorat, Mischung mit Rubidiumpermanganat	
Rubidiumpermanganat, Mischung mit Rubidiumperchlorat	
Rutil, Isodimorphie der Rutilgruppe	
„ Beziehung zu Anatas	

S.

Salmiak, Mischung mit Kaliumchlorid	
„ Kristallisation	
Salpeter, isomorph mit Calciumkarbonat	
Salz, Einfluß des Wüstenklimas auf die Salzbildung	
Salze, Kristallwasserhaltige, Löslichkeit	
Salzlager, Temperatur der	23
Salzlagerstätten, ozeanische	
Salzmineralien	
„ Ausscheidungsfolge d.	230, 2
„ Bildung, sekundäre	
„ Borate	
„ Chloride	
„ Einfluß des Druckes bei der Bildung	23
„ Einfluß der Temperatur bei der Bildung	23
„ Einfluß der Zeit bei der Bildung	23
„ Kristallisationsversuche bei	
„ Paragenese	23
„ Sulfate	
Schlacken	141, 1
„ Zusammenhang d. Schmelzwärme mit der chem. Zusammensetzung	
Schriftgranit	
Schwefel, amorph	
„ Einfluß des Druckes auf die Umwandlung	
Schwefel, isodimorphe Mischung mit Selen	
„ Polymorphie	
„ Schmelzkurve	
„ Umwandlungskurve	
„ Zustandsdiagramm	
Schwefelquecksilber, Polymorphie	
Schwefelzink, Polymorphie	
Schwellenwert	
Schwerspat, Löslichkeit	
Salzpaaire reziproke	1
„ „ in Schmelzen	1
„ „ Stabilität	
Salzregion, Staßfurter	
Salzseen	
Sanduhrstruktur der Augite	
Sarkolith, Kristallisationsgeschwindigkeit	
Sassolin, isomorph mit Hydrargillit	
Satz von J. VAN'T HOFF	
„ von E. RIECKE	
„ von LE CHATELIER	
Schaliger Bau bei Kristallen	
Scheelit, Synthese	
Schichtkristalle	
Schieferbestandteile, Molekularvolumina	
„ Kristallisationsvermögen	
Schiefergesteine, Identität der chemischen Zusammensetzung der — mit der der Eruptivgesteine	

BAUM, GEORG W. A., Monographien aus der Geschichte der Chemie. VI. Heft. Christian
Friedrich Schönheim. 1794-1868. Ein Blatt zur Geschichte des 19. Jahrh. 2 Bde. A.
Prof. Dr. Georg W. A. Kahlbaum und Ed. Schaefer. XXI, 278 Seiten, 1934.

Ref. Jakob Berzelius. Selbstbiographische Aufzeichnungen. Herausgegeben in Auftrag der Königlich Schwedischen Akademie der Wissenschaften von H. S. Söderström. Nach der wertvollen Übersetzung von Emilie Wähler bearbeitet von Georg W. A. Kahlbaum — Amedeo Avogadro und die Molekulartheorie von Julius Springer, in Deutsch v. Dr. Otto Merckens. [XIV, 194 S.] 1899. M. b. geb. M. 4.00.

2. Heft. Justus von Liebig und Friedrich Mohr in ihren Briefen von 1834-1870. Ein
Abbild. Herausgegeben und mit Glossen, Hinweisen und Erläuterungen versehen
in Gemeinschaft mit Otto Merckens und W. L. Baragiola von Georg W. A.
Kahlbaum. [III] 274 S. mit 2 Porträts, 1904. . . . M. 8. - geb. M. 10. -

Dr. Ernst von, Aus Justus Liebig's Lehr- und Wanderjahren. Ein Gedenkblatt zu seinem 50. Geburtstage. 16 Seiten mit Jugendbildnis. 1893. M. 40

1. Dr. ROBERT, Die Synthese der Azofarbstoffe auf Grund eines symbolischen Systems
unter Berücksichtigung der Deutschen Patentschriften Nr. 1 140 000 der Klagen 8,
2 u. 22, dergl. anderer Quellen. [XSVIII, 528 S.] 1904. M. 30, geb. M. 52.

ATTNER RICHTER, Die Probierkunst mit dem Lötlöhr oder vollständige Anleitung zu
qualitativ u. quantitativ Lötlöhr-Untersuchungen. 6. Auflage ganzlich umgearb.
Pr. v. Dr. Kolbeck, [XVI], 488 Seit. mit 72 Abbild. 1897. M. 10. geb. M. 1.

BENDORFFS J. C., Biographisch-literarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exakten Wissenschaften, enthaltend Nachweisungen über Lebensverhältnisse und Leistungen von Mathematikern, Astronomen, Physikern, Chemikern usw. aller Völker und Zeiten. 4 Bände (bis 1914 fortgeführt) M. 157, in 4 Halbfranzbinden M. 141.-

SAY, SIR WILLIAM, Einige Betrachtungen über das periodische System der chemischen Elemente. Vortrag gehalten auf der 15. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Kassel. [29 Seiten und 1 Abbildung. 1863. M. 1.-]

Zuletzt 1 phys. Chemie. Wie bekannt, hat Karyana die größten Zahlen bei der Fundamentalarbeit. Es ist eine höchst unerwartete neue Entdeckung, die fortlaufende Bildung von H_2 und H_2O . Man wird daher mit dem lebhaftesten Interesse in diesem Vortrage die Ursache hierfür kennen. Es ist allgemein Betrachtungen entnehmen, welche dieser Tatsache bei dem geist. Man eine

UTSER, H., *Kurzes Lehrbuch der Nahrungsmittel-Chemie*, 2 vermehrte und verbesserte Aufl., XVI, 800 Seiten mit 21 Abbildungen | 1903 M. 11 g.-h. M. 12.20

eingeweihten meist schwer fällt, diesen Tatsachenkern zu erkennen. Dieser besteht aber doch wesentlich in einem sehr großen und fruchtbaren experimentellen Material und fundamentalen, überall ordnend eingreifenden Grundsätzen, die den Außenstehenden unbekannt oder schwer erfassbar sind und daher oft von ihnen mit Unrecht unterschätzt werden.

Noch schlimmer steht es mit den Anwendungen, welche in den verschiedensten Fachschriften und Lehrbüchern (physikochemischen, physikalischen, elektrochemischen, organischen, anorganischen, physiologischen, photographischen usw.) zerstreut sind, so daß der Organiker, der Hüttenmann, der Geologe, der Keramiker, der Nahrungsmittelchemiker, der Photochemiker, der organische Synthetiker usw. sich nicht leicht ein Bild davon machen kann, welchen erheblichen Nutzen und welche fruchtbare Anwendbarkeit ihm die Grundlehren und experimentellen Methoden der physikalischen Chemie versprechen, ganz abgesehen von dem allgemeinen wissenschaftlichen Nutzen, den gediegene Kenntnisse auf diesem Gebiete dem Chemiker in Praxis und wissenschaftlicher Forschung bieten.

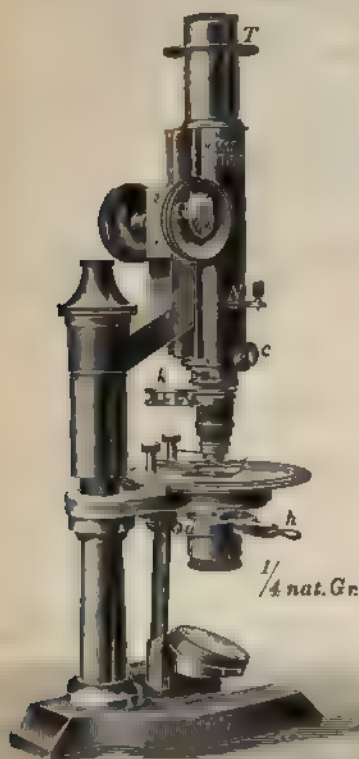
In den bekannten, von VAN'T HOFF in Chicago gehaltenen Vorträgen sind eine Reihe von Anweisungen gegeben, auf welchen Gebieten die physikalische Chemie bereits zur angewandten Wissenschaft geworden ist, und es dürfte sich der Mühe lohnen, diese Anwendungen durch eine ausführliche Darstellung des auf den verschiedenen Gebieten bereits Geleisteten und durch Hinweis auf die noch urbar zu machenden Brachfelder anschaulich und ausführlich darzustellen.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß bereits auf vielen Gebieten Material*) für eine „Angewandte physikalische Chemie“ vorhanden ist. Der Herausgeber hat sich nun mit einer Reihe von Fachgenossen vereinigt, um in einem Handbuch der angewandten physikalischen Chemie in Einzeldarstellungen ein Bild dessen zu geben, was bisher diese Wissenschaft zu bieten vermag. Die ersten Bände dieses Handbuches sind erschienen.

Bei der Mannigfaltigkeit der Zweige der angewandten Chemie und bei den Lücken, welche zweifellos auf diesem Gebiete noch der physikalisch-chemischen Forschung offen stehen, mußte von vornherein von einer Schematisierung durch ein „Programm“ abgesehen werden und sollen vielmehr die verschiedenen Gebiete in zwangloser und voneinander ziemlich unabhängiger Reihenfolge, d. h. in „Einzeldarstellungen“ von speziellen Fachleuten behandelt werden. Dabei soll jede Einzeldarstellung, wenn groß genug, auch als Einzelband käuflich sein. Nur kleinere Aufsätze sollen zusammen zu einem Bande vereinigt werden.

*) Vergl. z. B. Zeitschr. f. Elektrochemie. 7. 668. 8. 175. 472. DOELTZ, KNIETSCH 9. 303. HABER.

R. Fuess, Mechanisch-optische Werkstätten,
Abteilung I,
Steglitz b. Berlin.



Mikroskop Modell IVa für physikalische und mineralog. Arbeiten.

Komplett mit Aus- bzw. Einschaltvorrichtung für convergentes und paralleles Licht. Zentriervorrichtung am Tubus für die Objektive. Objektiv-Zangenwechsler (Mk. 15. — inkl. 3 Anschlussstücken). Aus- und einschaltbarer Analysator im Tubus. Gipsplättchen Rot I. Ord. (M. 5. —), 1/4 Und.-Glimmer (M. 4. —), polierter Schrank

Preis ohne Objektive und ohne Okulare, jedoch mit vorstehendem Zubehör M. 220. —.

Zweckentsprechende optische Ausrüstung:

a) Okulare 2 und 3 à M. 9 —

b) Objektive No 0 4 7

M. 14. — 26. — 36. —

Quarzkeil I. — III. Ord. M. 16. — = M. 110. —.

c) Aufsetzbarer Analysator u. Calderon'sches Okular für Zirkularpolarisation und für stauroskopische Bestimmungen M. 60. —.

Sämtliche Instrumente meist am Lager.

Mikroskope mit festen und gleichzeitig rotierenden Nicols.

Polarisations- und Achsenwinkelapparate.

Goniometer verschiedenster Art (Theodolitgoniometer).

Kristallrefraktometer, Flüssigkeitsrefraktometer, Spektrometer.

Kristallpräparate, Dünnschliffe, Prismen und Linsen. (Herstellung derselben aus eingesandtem Material.)

Schleif- und Schneidemaschinen etc. für Fuss- u. Motorbetrieb.

Projektionsapparate für objektive Darstellung aller im Unterrichtsgebiete der Physik, Chemie, Mineralogie, Kristallographie u. a. wissenschaftlicher Disziplinen vorkommenden Objekte und Erscheinungen.

Stratometer nach Prof. Leyendecker,

in Lederfuttural M. 80. —.

Geognosierkompass nach Prof. Klockmann M. 48. —.

Horizontglas nach v. Richthofen M. 18. —.

Neues Taschen-Universal-Instrument für Forschungsreisende M. 50. —.

Geologische Hämmer aus bestem Krupp'schen Panzerstahl gefertigt:

	Länge	Dicke	M
Grösse 1.	70 mm	18 mm	2.25
" 2.	110 "	30 "	4.50
" 3.	130 "	36 "	5.75
" 4.	160 "	48 "	7.75

Schrittzähler (Pedometer)

M. 18. —.

E. LEITZ,

Optische Werkstätte,
Wetzlar.



Universal-Stativ.

**Mikroskope,
Mikrotome,
Projektions- und
Mikrophotographische
Apparate.**

Photographische Objektive.

Reise-Mikroskope

für Forschungsreisen vorteilhaft
eingerrichtet.

Kataloge in deutscher, englischer und französischer Sprache kostenfrei.

Filialen:

Neu-York	Berlin NW.	Chicago
411 W. 59th Str.	Luisenstr. 45.	32-38 Clark Str.
Frankfurt a. M., Kaiserstr. 64.	St. Petersburg, Moskrossenski 11.	

General-Depôts:

London W.C.: W. Watson & Sons.	Paris: E. Cogit & Co
313, High Holborn.	49, Boul. St. Michel.
Bruxelles: A. Fiach	Stockholm: Chr. O. Werner.
70, Rue de la Madeleine.	Christiania: Jean Mette.
Utrecht: D. B. Kagenaar.	
Kopenhagen Cornelius Knudsen.	

JOHANN AMBROSIOUS BARTH IN LEIPZIG.

Gegründet 1780.

Prospekt,

HANDBUCH

DER

GEWANDTEN PHYSIKALISCHEN CHEMIE

IN EINZELDARSTELLUNGEN

UNTER MITWIRKUNG VON

Dr. R. ABEGG-BRESLAU, Dr. E. BAUR-BERLIN, Dr. W. BÖTTGER-BOSTON,
BRUNSWIG-NEU-BABELSBERG, Prof. Dr. E. COHEN-UTRECHT, Prof. Dr. C.
TER-GRAZ, Prof. Dr. F. DOLEZALEK-GÖTTINGEN, Dr. ALEX. FINDLAY-
GHAM, Prof. Dr. F. FOERSTER-DRESDEN, Prof. Dr. H. GOLDSCHMIDT-
ANIA, Prof. Dr. F. HABER-KARLSRUHE, Dr. M. HERCHKOWITSCH-JENA,
Dr. L. HOLBORN-CHARLOTTENBURG, Regierungsrat A. v. IHERING-BERLIN,
KNÜPFER-SCHLÜSSELBURG, Dr. TH. KOERNER-FREIBERG, Prof. Dr. J. P.
EN-DUNDEE, Dr. W. LENZ-BERLIN, Prof. Dr. C. und Dr. Fr. LINDE-MÜNCHEN,
Dr. R. LORENZ-ZÜRICH, Prof. Dr. W. MEYERHOFFER-BERIN, Prof. Dr.
V. ROTHMUND-PRAG, Prof. Dr. K. SCHAUM-MARBURG.

HERAUSGEGEBEN

VON

Dr. GEORG BREDIG,

A. O. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG.

in immer weitere Kreise der wissenschaftlichen und technischen Chemie
das Bedürfnis, mit den Grundlehren und besonders den experi-
ellen Methoden und Anwendungen der physikalischen Chemie
nt und vertraut zu werden. Dem physikalisch-chemischen Spezialisten
zu diesem Zwecke eine Fülle vortrefflicher Originalarbeiten und
scher Lehrbücher zur Verfügung. Der Chemiker jedoch, welcher die
kalische Chemie nicht als Spezialstudium getrieben hat, sie aber nun-
als Hilfsmittel braucht, begegnet hierbei gewissen Schwierigkeiten,
n Wesen und der historischen Entwicklung dieser nunmehr völlig
ändigen Wissenschaft und zuweilen auch in der für diesen Gegenstand
unzulänglichen Ausbildung mancher Chemiker liegen. Die Grund-
n der physikalischen Chemie mußten der Natur der Sache nach in
matischem Gewande auftreten und mit diesem Gewande ist der reiche
imentelle Tatsacheninhalt derselben oft derart umhüllt, daß es Un-

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY
REFERENCE DEPARTMENT

**This book is under no circumstances to be
taken from the Building**

[illegible]

